N° D'ORDRE 237

Année 1974

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD - LYON I

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR-ÈS-SCIENCES-PHYSIQUES

par

Bernard BOINON

Assistant à l'Université de Saint-Etienne

LES SYSTÈMES BINAIRES MF – HF (M = MÉTAL ALCALIN) APPLICATION A L'ÉTUDE COMPARATIVE DES SOLUTIONS DE FLUORURE DE RUBIDIUM DANS L'EAU ET DANS LE FLUORURE D'HYDROGÈNE

Soutenue le 10 Juin 1974 devant la Commission d'Examen

MM.	R. COHEN-ADAD	Président
	J. BOUSQUET	Examinateurs
	J. TOUSSET	
	A. TRANQUARD	
	R. BOUAZIZ	Invités
	J.M. VERGNAUD	

N° D'ORDRE 237

Année 1974

THÈSE

présentée

DEVANT L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD · LYON I

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR-ÈS-SCIENCES-PHYSIQUES

par

Bernard BOINON

Assistant à l'Université de Saint-Etienne

LES SYSTÈMES BINAIRES MF – HF (M = MÉTAL ALCALIN) APPLICATION A L'ÉTUDE COMPARATIVE DES SOLUTIONS DE FLUORURE DE RUBIDIUM DANS L'EAU ET DANS LE FLUORURE D'HYDROGÈNE

Soutenue le 10 Juin 1974 devant la Commission d'Examen

MM.	R. COHEN-ADAD	Président
	J. BOUSQUET	Examinateurs
	J. TOUSSET	
	A. TRANQUARD	
	R. BOUAZIZ	Invités
	J. M. VERGNAUD	

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544713_0034

A ma Femme,

A Philippe,

A mes Parents,

A tous ceux qui me sont chers,

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A Monsieur R. COHEN-ADAD
Professeur à l'Université CLAUDE BERNARD
LYON I

En hommage de profond respect
et de vive gratitude

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD-LYON 1

Président : M. le Pr. J. BOIDIN

Premier Vice-Président : M. le Pr. R. TOURAINE

Deuxième Vice-Président : M. P. PONCET, Maître-Assistant

Troisième Vice-Président : M. C. BADOR, Etudiant

Secrétaire Général de l'Université : M. J. RAMBAUD, Administrateur civil

UNITES D'ENSEIGNEMENT ET DE RECHERCHE (U.E.R.)

U.E.R. médicale GRANGE-BLANCHE : M. le Pr. D. GERMAIN

U.E.R. médicale ALEXIS-CARREL : M. le Pr. C. GIROD

U.E.R. médicale LYON-NORD : M. le Pr. J.P. GARIN

U.E.R. médicale SUD-OUEST : M. le Pr. J. ROBERT

U.E.R. des Sciences Pharmaceutiques : M. le Pr. M. CARRAZ

U.E.R. des Techniques de Réadaptation : M. A. MORGON, Maître de Conférences

U.E.R. de Biologie Humaine : M. le Pr. J.C. CZYBA

U.E.R. d'Education Physique et Sportive : M. A. MILLON, Professeur d'E.P.S.

U.E.R. des Sciences Odontologiques : M. le Dr. R. VINCENT

U.E.R. de Mathématiques : M. le Pr. G. MAURY

U.E.R. de Physique : M. le Pr. R. UZAN

U.E.R. de Chimie et Biochimie : M. le Pr. J. HUET

U.E.R. des Sciences de la Nature : M. le Pr. J. BRUN

U.E.R. de Sciences Physiologiques : M. R. FONTANGES, Maître de Conférences

U.E.R. de Physique Nucléaire : M. le Pr. A. SARAZIN

U.E.R. de Mécanique : M. le Pr. J. MATHIEU

Observatoire de LYON : M. le Pr. J.H. BIGAY

I.U.T. 1 : M. le Pr. B. POUYET

I.U.T. 2 : M. J. GALLET, Directeur E.N.S.A.M.

Le présent travail a été effectué au laboratoire de Physico-Chimie minérale II (associé au C.N.R.S. n° 116) de l'Université Claude Bernard LYON I, sous la direction de Monsieur le Professeur R. COHEN-ADAD. Il m'est très agréable de lui exprimer toute ma reconnaissance pour l'aide bienveillante et les encouragements qu'il a su me prodiguer tout au long de mes recherches.

Que Monsieur J. BOUSQUET, Professeur à l'Institut National des Sciences Appliquées de LYON, trouve ici l'expression de mes vifs remerciements pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de participer au Jury de cette thèse.

Monsieur J. TOUSSET, Professeur de l'Université Claude Bernard LYON I, a bien voulu examiner ce travail. Qu'il soit assuré de ma vive gratitude.

Je remercie Monsieur A. TRANQUARD, Maître de Conférences à l'Université Claude Bernard LYON I, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de juger ce mémoire.

Messieurs R. BOUAZIZ, Professeur à l'Université de ROUEN, et J.M. VERGNAUD, Maître de Conférences à l'Université de SAINT-ETIENNE, ont bien voulu faire partie de mon Jury. Je les en remercie bien vivement.

Enfin, mes remerciements s'adressent également à tous mes collègues de laboratoire, en particulier à Mademoiselle Marie-Thérèse SAUGIER, Maître-Assistant, et à Monsieur Alain MARCHAND, Ingénieur C.N.R.S., pour l'aide précieuse et efficace qu'ils m'ont toujours apportée.

I N T R O D U C T I O N

Le présent mémoire s'inscrit dans une étude générale concernant les propriétés des sels des métaux alcalins. C'est ainsi que les diagrammes d'équilibres liquide ⇄ solide des systèmes binaires $MOH-H_2O$, $MOH-M_2CO_3$ et MOH-MX (X^- représentant les ions halogénures F^- et Cl^-) ont été établis, soit en totalité, soit partiellement, au laboratoire.

Le but de ce travail est une contribution à l'étude des propriétés du fluorure d'hydrogène en tant que solvant ionisant par comparaison avec l'eau. Les résultats obtenus montrent que certaines analogies pouvaient être observées mais, qu'en fait, HF est un solvant très complexe, très fortement associé.

Les équilibres dans les binaires $MF-H_2O$ ayant fait l'objet d'un récent mémoire de VOUILLON, notamment le système $RbF-H_2O$ (40), nous nous sommes attachés, après une recherche bibliographique, à la série des systèmes MF-HF et plus particulièrement au système RbF-HF dont le diagramme n'était pratiquement pas connu.

Il devenait très intéressant, dès lors, d'établir un parallèle entre les deux systèmes RbF-HF et $RbF-H_2O$. En vue d'une exploitation thermodynamique des résultats obtenus, des mesures de tension de vapeur de RbF dans l'eau et dans le fluorure d'hydrogène ont été entreprises.

Le fluorure d'hydrogène est, en effet, un solvant excellent en raison d'un pouvoir ionisant élevé (sa constante diélectrique est du même ordre de grandeur que celle de l'eau à la température ambiante) de plus, il est fortement associé et donne des solvates avec les ions de la solution.

Il est, par contre, d'un emploi très malaisé. Les techniques de travail mises au point jusqu'à présent pour les solutions aqueuses ont dû être adaptées en conséquence.

Dans la première partie de ce mémoire, nous examinerons quelques propriétés particulières du fluorure d'hydrogène, les produits utilisés et les méthodes de dosage.

Le chapitre II est consacré aux techniques expérimentales mises en oeuvre (analyse thermique, mesures des solubilités et des tensions de vapeur).

Dans les chapitres III et IV, nous décrivons les diagrammes des systèmes MF-HF et l'isotherme +10°C du système ternaire $RbF-HF-H_2O$.

Enfin, dans le dernier chapitre, nous tentons, par une étude thermodynamique, de donner une interprétation des résultats obtenus dans l'étude des équilibres solide ⇄ liquide et liquide ⇄ vapeur des deux systèmes $RbF-H_2O$ et RbF-HF. C'est dans cette dernière partie que nous avons donné les valeurs expérimentales des tensions de vapeur puisqu'elles interviennent directement dans les calculs.

C H A P I T R E I

PROPRIETES PARTICULIERES DE L'ACIDE FLUORHYDRIQUE

PRODUITS UTILISES ET DOSAGES

Tout au long de ce travail, nous avons, pour des raisons de simplicité, employé les termes usuels pour désigner HF et ses composés au lieu de la nomenclature systématique.

C'est ainsi que :

- HF est appelé acide fluorhydrique au lieu de fluorure d'hydrogène, qu'il s'agisse d'une solution aqueuse ou du produit anhydre ;
- Pour les composés RbF, nHF, le mot fluorhydrate est substitué à hydrogénofluorure ; par exemple, RbF,HF ; RbF,2HF... sont appelés respectivement mono, di... fluorhydrate de rubidium.

I - QUELQUES PROPRIETES PHYSICO-CHIMIQUES DE HF

L'acide fluorhydrique anhydre est un composé important dans la classe des solvants ionisants autres que l'eau. Ce composé a été longtemps négligé en raison de sa grande réactivité vis-à-vis du verre et de la silice et des ses propriétés physiologiques particulièrement déplaisantes. Le développement de l'industrie des plastiques fluorés a permis de rendre la manipulation de HF plus aisée.

A - PROPRIETES PHYSIQUES

Les principales données nous intéressant sont rassemblées dans le tableau I.

On remarquera que le point d'ébullition est relativement bas et que la masse volumique varie beaucoup en fonction de la température. Cela pose des problèmes dans la préparation des mélanges à étudier dans un domaine de température assez large (-100°C,+500°C) comme nous le verrons plus loin.

TABLEAU I

Propriétés physiques de l'acide fluorhydrique

Propriétés	Valeur	Référence
Point de fusion	- 83,37°C	(51)
Point d'ébullition	19,5°C	(51)
Masse volumique (g/cm^3)	1,1231 à -50°C	(52)
	1,0606 à -25°C	(52)
	1,002 à 0°C	(52)
	0,796 à 100°C	(53)
Masse volumique critique	0,29	(53)
Température critique	188°C	(53)
Pression critique	64 atm	(53)
Enthalpie de fusion	46,9 cal/g	(51)
Enthalpie de vaporisation	89,5 cal/g	(51)
Constante diélectrique	175 à -73°C	(54)
	84 à 0°C	(54)

Il faut noter également l'importance de la valeur de la constante diélectrique qui est sensiblement égale à celle de l'eau à la température ambiante.

Enfin, l'acide fluorhydrique présente une propriété particulière : l'association en phase solide, liquide et gazeuse. Seule l'association en phase gazeuse a été étudiée d'une manière plus approfondie : nous en examinerons les détails dans la partie de ce travail consacrée aux tensions de vapeur des solutions de fluorure de rubidium dans l'acide fluorhydrique anhydre.

B - PROPRIETES CHIMIQUES

L'acide fluorhydrique est caractérisé par une grande réactivité chimique.

- Parmi les propriétés particulières qui nous intéressent, signalons l'hygroscopicité de l'acide anhydre qui peut aller jusqu'à

l'obtention de solutions titrant 40 % environ en poids d'acide pur.

- Action sur les métaux :

Les métaux courants comme le fer, l'acier ne sont pas attaqués par HF anhydre, ainsi que les métaux plus nobles comme le nickel, le cuivre, l'argent, l'or, le platine. Il en est de même pour certains alliages comme le monel.

L'acide fluorhydrique est également sans action sur le mercure, ce qui est avantageux dans l'utilisation de ce métal comme liquide manométrique.

L'acide en solution est plus corrosif. Seuls résistent, dans la pratique, l'argent, l'or, le platine et les métaux voisins.

Nous constatons donc qu'il est pratiquement impossible de manipuler l'acide fluorhydrique dans les métaux les plus courants. Avant l'apparition des matières plastiques, cette manipulation s'effectuait dans des récipients, le plus souvent en verre, paraffinés. Actuellement, un grand nombre de polymères synthétiques résistent bien à l'acide fluorhydrique.

Le plexiglass n'est pas attaqué par les vapeurs d'HF, mais gonfle au contact du liquide. Le polyéthylène résiste mais présente l'inconvénient d'absorber l'acide. Il "transpire" même en milieu concentré dans les récipients dont les parois sont peu épaisses.

L'acide pur ou en solution est, par contre, sans action sur les matières plastiques fluorés comme le téflon, le Kel-F (on n'observe ni destruction, ni gonflement, ni variation de poids).

C - PROPRIETES PHYSIOLOGIQUES

L'acide fluorhydrique, qu'il soit anhydre ou en solution, est un produit très dangereux. Il exerce sur les organismes vivants une action destructive : la peau, les yeux, les muqueuses sont particulièrement sensibles.

La toxicité du produit est due essentiellement aux propriétés spécifiques de l'ion fluorure (précipitation du calcium), aux propriétés acides, et, particulièrement en milieu concentré, à l'action déshydratante.

Les brûlures par l'acide fluorhydrique sont particulièrement dangereuses du fait qu'il pénètre profondément dans les tissus et que, même dilué, il continue à les désagréger.

On considère qu'une teneur de 50 ppm dans une atmosphère confinée peut entraîner la mort pour l'homme.

La détection de l'acide fluorhydrique est cependant facilitée par une odeur très irritante et par l'apparition de vapeurs blanches au contact de l'humidité de l'air.

Pratiquement, ceci nous a imposé de prendre un certain nombre de précautions :

- la bouteille d'acide anhydre a été stockée à l'air libre ;
- la manipulation du produit s'est toujours faite avec des vêtements de protection : masque, tablier et gants en néoprène ;
- les mesures ont été effectuées, chaque fois que cela a été possible, dans des hottes.

II - PRODUITS UTILISES

1°) - L'eau

L'eau utilisée a été permutée sur une colonne échangeuse d'ions à lits mélangés. Puis elle a subi une bidistillation dans un appareil en silice. Sa résistivité est alors de 4 mégohms.cm à 18°C.

2°) - L'acide fluorhydrique

Chaque fois que cela a été possible, nous avons utilisé une solution aqueuse à 40 % PROLABO pour la préparation des mélanges ternaires.

Pour les zones plus riches en acide et pour les mélanges binaires, nous avons employé l'acide anhydre haute pureté 99,9 % d'UGINE-KUHLMANN, après lui avoir fait subir une distillation.

L'acide anhydre est un produit extrêmement difficile à manipuler. Il est très corrosif et toxique ; il a, d'autre part, une forte tension de vapeur à la température ambiante et est fortement hygroscopique. Pour toutes ces raisons, nous avons été amenés à réaliser un dispositif étanche afin d'éviter tout contact avec l'air ambiant. Ce dispositif est représenté sur la figure 1.

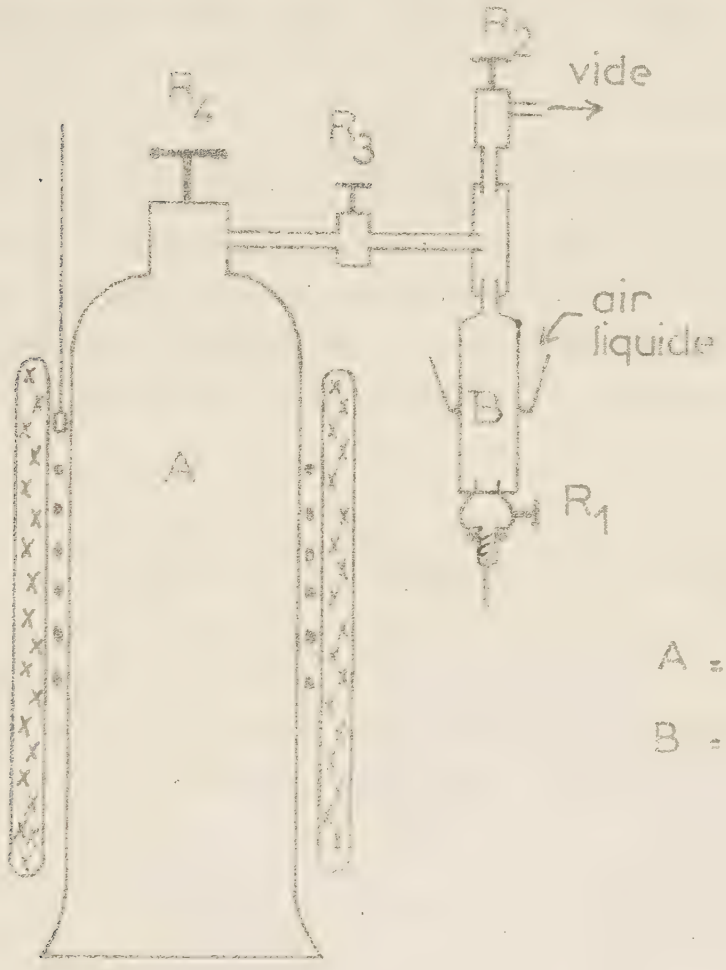
Le prélèvement de l'acide fluorhydrique se fait par condensation de la vapeur dans une burette B translucide, taillée dans un barreau de Kel-F. Le volume utilisable est d'environ 10cm^3. La burette est reliée à la bouteille A par un tube de cuivre et peut être isolée par une vanne R_3 en monel. Une deuxième vanne en monel R_2 permet de faire le vide dans l'ensemble du dispositif. La burette est fermée vers le bas par une microvanne R_1, également en monel, prolongée par un filetage et une aiguille.

Malgré la forte tension de vapeur de l'acide, il est préférable de chauffer la bouteille vers 50°C, de refroidir la burette et d'opérer sous vide pour réaliser un prélèvement assez rapide. Dans ce but, la bouteille d'acide A est entourée d'un cordon chauffant et calorifugée par un matelas de laine de verre ; un réceptacle destiné à recevoir de l'air liquide est fixé au corps de la burette. Le temps de chauffage est d'environ 1 heure.

Le vide permet également d'éliminer toute trace d'eau dans les canalisations et récipients.

Toutes les enceintes contenant des mélanges faisant intervenir l'acide fluorhydrique anhydre (analyse thermique, solubilités, tension de vapeur) ont été conçues pour venir s'adapter au filetage inférieur de la burette. L'aiguille vient percer un disque souple en isoversinic (caoutchouc synthétique qui résiste bien à l'acide et reste souple jusqu'à -30°C). Il suffit de faire couler la quantité d'acide nécessaire à l'obtention de la composition voulue. Le disque

Dispositif de prélèvement



A : tube HF

B : burette Kel-F

de caoutchouc se referme sur lui-même au cours de la séparation.

La pureté du produit a été contrôlée par la détermination du point de fusion de l'acide recueilli.

La température est égale à -83,7°C, température voisine de celle déterminée par HU et ses collaborateurs (51) : -83,4°C. L'abaissement de température observé correspond, d'après le diagramme HF-H_2O établi par CADY et HILDEBRAND (36)(figure 29), à une concentration de l'ordre de 0,1 % en eau environ, en admettant que l'impureté soit précisément l'eau ce qui est le plus probable. D'autre part, des essais ont fait apparaître, sur des mélanges contenant du fluorure de rubidium mal déshydraté, l'existence d'un accident thermique à -111°C, qui correspond à l'eutexie ternaire. C'est donc un moyen supplémentaire de détecter l'eau, même en faible quantité. Nous avons préféré cette méthode au dosage direct en raison des manipulations nécessaires qui n'auraient fait qu'accroître les risques d'hydratation.

3°) - Le fluorure de rubidium

Nous avons utilisé un produit KOCH-LIGHT titrant 99,8 % en RbF. C'est un composé également très hygroscopique qui doit être manipulé en boîte à gants sous azote sec. Nous l'avons maintenu pendant 24 heures à 300°C avant chaque utilisation.

4°) - Le fluorure de lithium et de sodium

Ce sont des produits courants et bon marché. Nous avons fait appel aux réactifs PROLABO R.P. Leur manipulation est beaucoup plus facile que celle de RbF en raison de leur hygroscopicité pratiquement nulle.

III - ANALYSE DES SOLUTIONS

Les mélanges destinés aux mesures d'analyse thermique et de tensions de vapeur, ainsi que les ensembles des mélanges ternaires ont été préparés par pesée des différents constituants. Leur composition est donc connue.

Une analyse des solutions et des restes a été faite sur les prélèvements effectués lors des mesures de solubilités isothermes.

1°) - Solutions d'acide fluorhydrique

De nombreuses méthodes ont été proposées (1). La méthode acidimétrique donne de très bons résultats. On titre l'acide par la soude en présence de phénolphtaléine. Le virage est très net et les résultats sont connus à 0,3 % près.

2°) - Solutions mixtes fluorure de rubidium-fluorure de sodium

Pour les mélanges ternaires H_2O-HF-RbF, les compositions en acide des prélèvements sont déterminées comme précédemment. Nous obtenons donc des solutions mixtes de fluorure de rubidium et de fluorure de sodium. Une partie aliquote est placée dans une capsule en argent d'une capacité de 100cm^3 environ puis maintenue à l'étuve à une température inférieure à 100°C de manière à éviter toute ébullition de la solution.

Après dessiccation, les capsules sont chauffées à 300°C pendant quelques heures. Le refroidissement se fait dans un exsiccateur sous vide. Une pesée donne la masse totale des fluorures. On en déduit donc celle de RbF contenue dans la partie aliquote. Un calcul simple permet de déterminer la composition du prélèvement.

La précision des résultats est de 0,3 % pour l'acide et de 0,5 % pour le fluorure.

C H A P I T R E II

METHODES EXPERIMENTALES

L'étude des équilibres liquide-solide d'un système binaire ou ternaire comporte essentiellement la détermination des domaines d'existence des différentes phases du système, c'est à dire, le tracé de la courbe de liquidus, la position des paliers d'invariance et l'identification des phases solides qui se manifestent.

Dans ce but, deux méthodes classiques ont été mises en oeuvre : l'analyse thermique et la mesure des solubilités.

La détermination des tensions de vapeur dans les systèmes RbF-HF et RbF-H_2O a été entreprise pour tenter de préciser les propriétés de la solution.

ANALYSE THERMIQUE

I - PRINCIPE

Dans ce travail, la méthode par courbes d'échauffement a été constamment employée suivant la technique mise au point par ROLLET et ses élèves (2) à (5).

Elle consiste à refroidir un échantillon jusqu'à cristallisation complète et à le réchauffer lentement en enregistrant sa température en fonction du temps. Toute modification dans le nombre ou la nature des phases se traduit par une brisure ou un palier. La présence d'un palier signifie l'existence d'un équilibre invariant (trois phases dans un système binaire sous pression constante).

La technique à l'échauffement présente un certain nombre d'avantages. Elle élimine, en effet, les phénomènes de surfusion très importants dans le cas des systèmes MF-HF (de l'ordre de 15 à 20°C). De plus, au refroidissement, la cristallisation du produit n'est parfois pas immédiate et il peut se former un verre. Un traitement thermique est alors nécessaire pour amorcer la cristallisation.

Enfin, de façon générale, ce mode opératoire permet d'éliminer les équilibres métastables grâce à un traitement thermique approprié.

II - DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

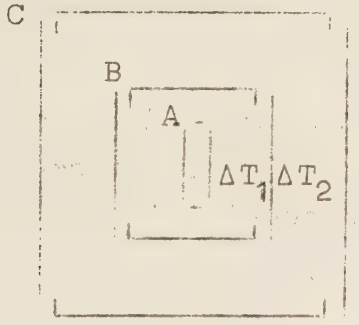
Toutes les mesures ont été effectuées dans des récipients étanches. L'ensemble des diagrammes d'équilibres liquide-solide des systèmes MF-HF se situe dans un domaine de température compris entre -100 et +1000°C (ordre de grandeur des points de fusion des sels).

Un dispositif à flux calorifique constant a permis d'effectuer l'étude jusqu'à 180°C. Au-delà de cette température, un autre appareil a dû être utilisé. Dans ce dernier cas, les mesures n'ont pas été conduites au-delà de 500°C. En effet, les bombes d'analyse thermique comportent des parties brasées qu'il n'est pas possible de chauffer à température plus élevée.

II.1. Appareil d'analyse thermique à flux calorifique constant

1°) - Principe

L'appareil a été construit au laboratoire et le principe décrit dans une communication à la Société Chimique (6).



- Figure 2 -

La bombe d'analyse thermique A contenant le mélange est placée à l'intérieur de deux fours cylindriques coaxiaux (figure 2).

Le four intérieur B, de très faible inertie, est asservi à l'échantillon de façon que l'écart de température entre A et B reste constant. Dans les conditions pratiques d'utilisation de l'appareil, la différence $\Delta T_1 = T_B - T_A$ est positive et les mesures sont effectuées par courbes d'échauffement.

Le four C joue le rôle d'écran adiabatique vis-à-vis du milieu extérieur. Sa température est réglée de façon que la

différence $\Delta T_2 = T_C - T_B$ soit aussi voisine que possible de zéro.

Dans ces conditions, l'échantillon est chauffé à flux thermique constant : la quantité de chaleur reçue par unité de temps est donnée par la formule de NEWTON :

$$\frac{dQ}{dt} = K.\Delta T_1$$

* Si aucun phénomène thermique ne se produit au sein du mélange étudié, la température varie linéairement en fonction du temps.

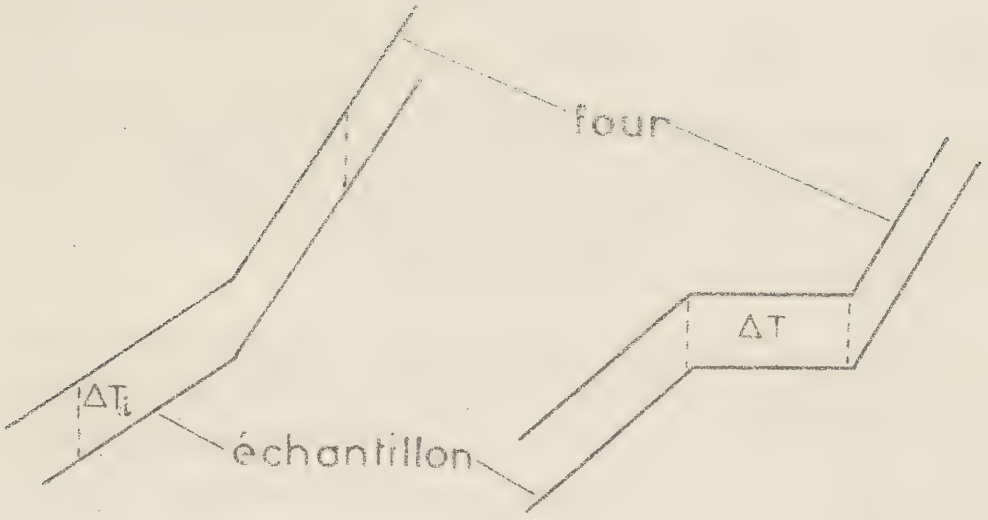
* Un changement de la capacité calorifique du système se traduit par une modification de la pente de la courbe température-temps (figure 3a).

* Lorsque la variance du système devient nulle (eutexie, péritexie, fusion congruente...), la température de l'échantillon reste constante, celle du four B se stabilise et on observe un palier de température dont la durée est proportionnelle à l'enthalpie de changement de phase (figure 3b). Les pentes sont différentes de part et d'autre du palier par suite de la variation de la capacité calorifique du système.

C'est un avantage sur les appareils classiques d'analyse thermique à chauffage linéaire.

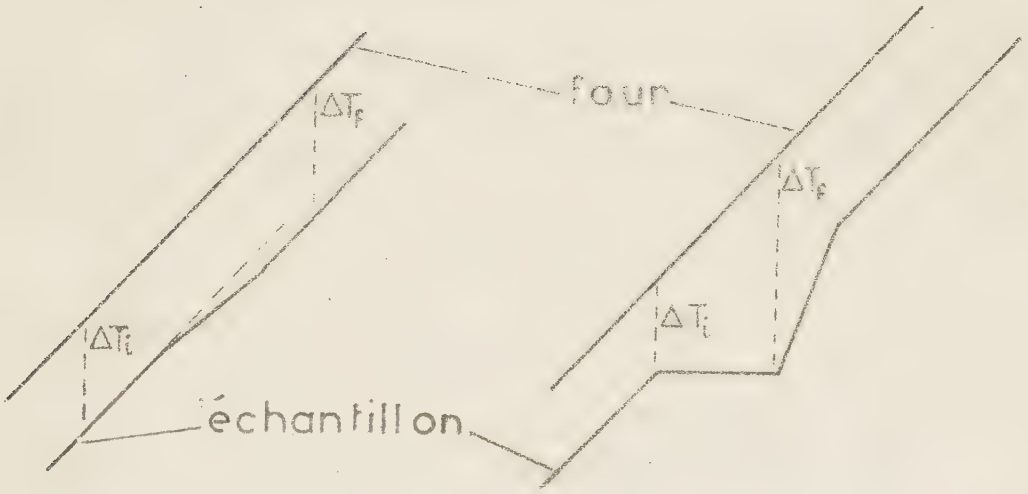
En effet, dans ce dernier cas, un changement de la capacité calorifique du système se traduit par un petit décrochement de la courbe (figure 4a) et, dans la pratique, la sensibilité des dispositifs de mesure ne permet pas, en général, de mettre en évidence des petits phénomènes.

Lorsque la variance du système devient nulle (figure 4b), on observe bien un palier mais le flux thermique reçu par le mélange, proportionnel à ΔT_i, va croître pendant toute la durée du phénomène. La longueur du palier n'est donc pas proportionnelle à la quantité de chaleur mise en jeu et l'exploitation des diagrammes de TAMMANN ne peut pas être faite correctement.



(3 a) (3 b)

- Figure 3 -



(4 a) (4 b)

- Figure 4 -

On observe aussi, à la fin d'un accident endothermique, une brusque remontée de température ; lorsque deux phénomènes thermiques successifs sont très voisins, la courbe de rattrapage risque alors de masquer le second palier.

Indépendamment des avantages énumérés ci-dessus, la méthode d'analyse thermique à flux calorifique constant, permet d'utiliser des vitesses d'échauffement assez faibles, ce qui lui confère un pouvoir séparateur plus élevé.

Il faut remarquer cependant que la capacité calorifique de l'ensemble de mesure (bombe...) varie avec T. D'autre part, ΔT_1 et ΔT_2, fixés par l'intermédiaire d'un dispositif électronique, varient avec le pouvoir thermoélectrique des couples qui dépend de la température (le schéma de principe de montage est indiqué dans la figure 5). L'expérience a néanmoins montré que, dans des domaines étendus de température, la courbe pouvait être considérée comme linéaire.

2°) - Description et fonctionnement (figure 5)

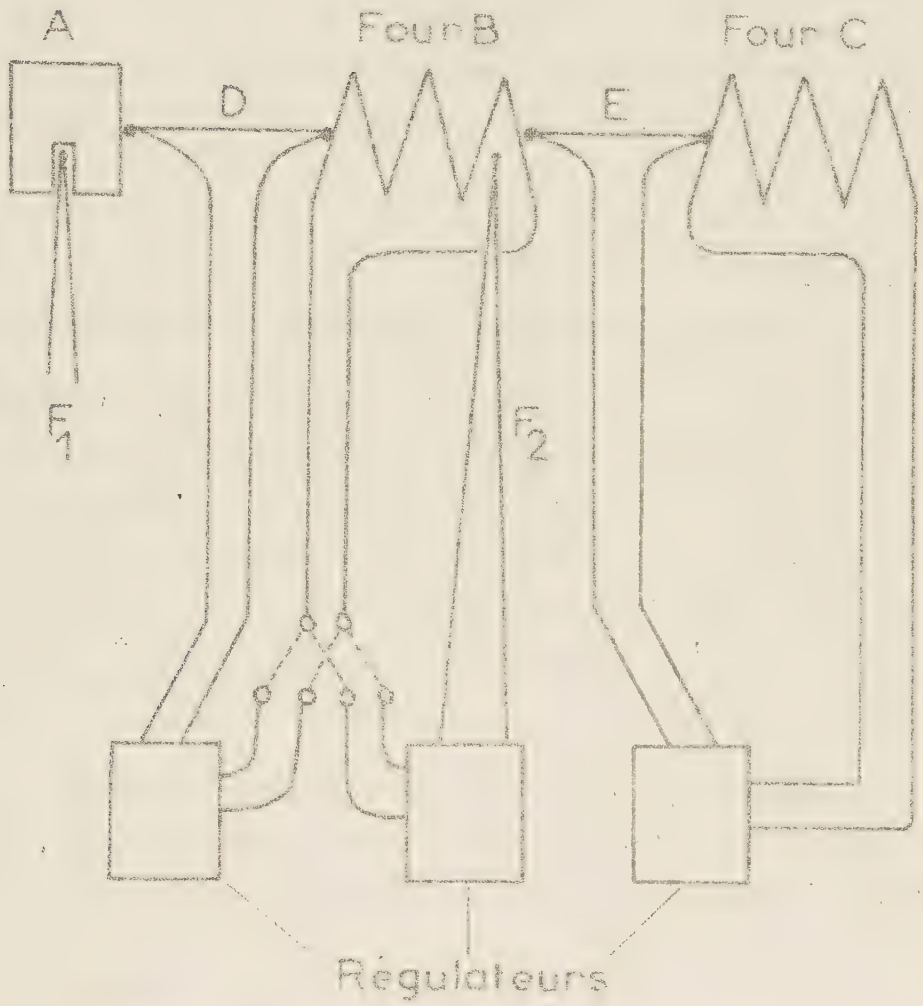
a - Système de régulation et lecture de température

Entre A et B, la différence ΔT_1 est maintenue constante au moyen d'un thermocouple différentiel chromel-alumel D qui agit sur le chauffage du four B par l'intermédiaire d'un régulateur de température TACUSSEL RTP3. De la même manière, un autre thermocouple différentiel E, associé à un régulateur permet de maintenir les deux fours B et C à la même température.

Deux autres thermocouples complètent l'ensemble. Le premier, F_1, branché sur un enregistreur BD5 KIPP et ZONEN, permet d'enregistrer la courbe température-temps. Un potentiomètre AOIP P12, alimenté par une tension stabilisée, fonctionne en décaleur d'origine. Les sensibilités de l'enregistreur les plus couramment utilisés ont été 0,2 et 0,5 mV pour toute l'échelle.

Le second thermocouple F_2, couplé à un régulateur, permet, grâce à un inverseur, de faire fonctionner l'appareil en thermostat

Système de régulation



- Figure 5 -

(le four C peut alors être débranché pour les traitements thermiques à basse température).

Le thermocouple de mesure est étalonné périodiquement dans les conditions expérimentales. De -100 à 180°C, nous avons noté les températures de fusion de l'alcool méthylique RP à -97,8°C, du toluène RP à -95°C, du mercure tridistillé à -38,9°C, de l'eau, du gallium 99,999 % à +29,8°C et la température de transformation du nitrate de potassium RP à +127,7°C.

La précision obtenue sur un même mélange passé plusieurs fois est inférieure à 0,2°C avec les sensibilités adoptées.

Les fours

Ils sont constitués par des tubes cylindriques en laiton.

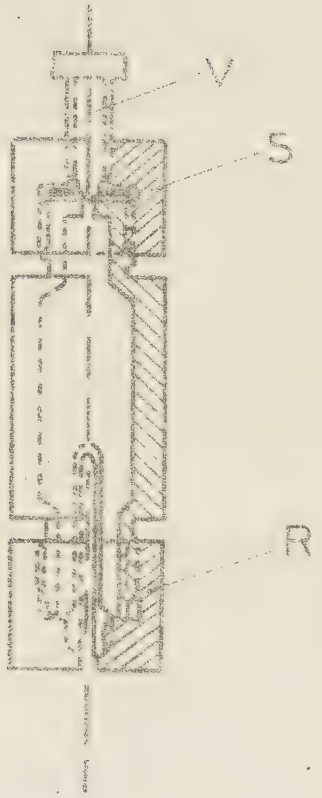
* Le four B a des parois très minces. L'enroulement chauffant est constitué par un fil thermocoax (A Nc-At-10) d'une résistance de 100 Ω, alimenté par un courant d'intensité maximale de l'ordre de 0,30 A. En effet, il doit avoir une inertie aussi faible que possible pour que sa température suive sans retard celle de l'échantillon dès qu'un phénomène thermique apparaît ou que l'on désire effectuer un recuit à une température bien déterminée.

* Le four C comporte six éléments chauffants disposés de façon symétrique selon des génératrices du cylindre. La résistance est de l'ordre de 100 Ω ; l'intensité peut atteindre 1A.

* Des couvercles vissés permettent le démontage de l'appareil et la mise en place du tube laboratoire.

Le tube laboratoire

Il est représenté sur la figure 6. Le corps est en Kel-F. Le fond R comporte une large ouverture pour permettre le remplissage de la bombe en sel ; il est fermé par un couvercle muni d'un doigt



Bombe d'analyse thermique

- Figure 6 -

de gant en acier inoxydable. L'étanchéité à ce niveau se fait par simple serrage. L'autre extrémité comporte une petite ouverture juste suffisante pour laisser passer l'aiguille de la burette de remplissage ; elle est fermée par un disque d'isoversinic maintenu par un bouchon fileté S. Un filetage, dans l'axe du bouchon, permet de fixer la bombe à la burette ou de la fermer d'une manière étanche après remplissage par une vis pointeau V.

Les accessoires

L'ensemble des fours B et C est fixé, par l'intermédiaire de 8 isolateurs en stumatite, au centre d'une enceinte fermée, composée d'un anneau en bakélite G et de deux calottes hémisphériques en verre PYREX F (figures 7 et 8).

Deux tubes en acier inoxydable sont collés à l'araldite à l'anneau G suivant un axe de symétrie autour duquel l'appareil peut pivoter. Ils servent de logement aux mèches refroidissantes J et de support, à un passage tournant L (destiné à la prise de vide), à la poulie K, d'entraînement pour l'agitation, aux doigts commandant l'inverseur du cycle d'agitation.

Un injecteur H permet l'introduction d'air liquide au niveau de l'échantillon pour la réalisation d'une trempe in situ.

En N et O, passent les fils d'alimentation des fours et les thermocouples nécessaires à la commande de la régulation et à la lecture de la température. Une spirale en feuillard supporte l'ensemble des fils électriques.

L'agitation est alternative et le cycle est réglé à trois secondes environ. Elle est commandée par un basculeur à mercure actionné par les deux doigts de commande. Le moteur est asynchrone à deux sens (couple de 30 kg.cm).

La régulation

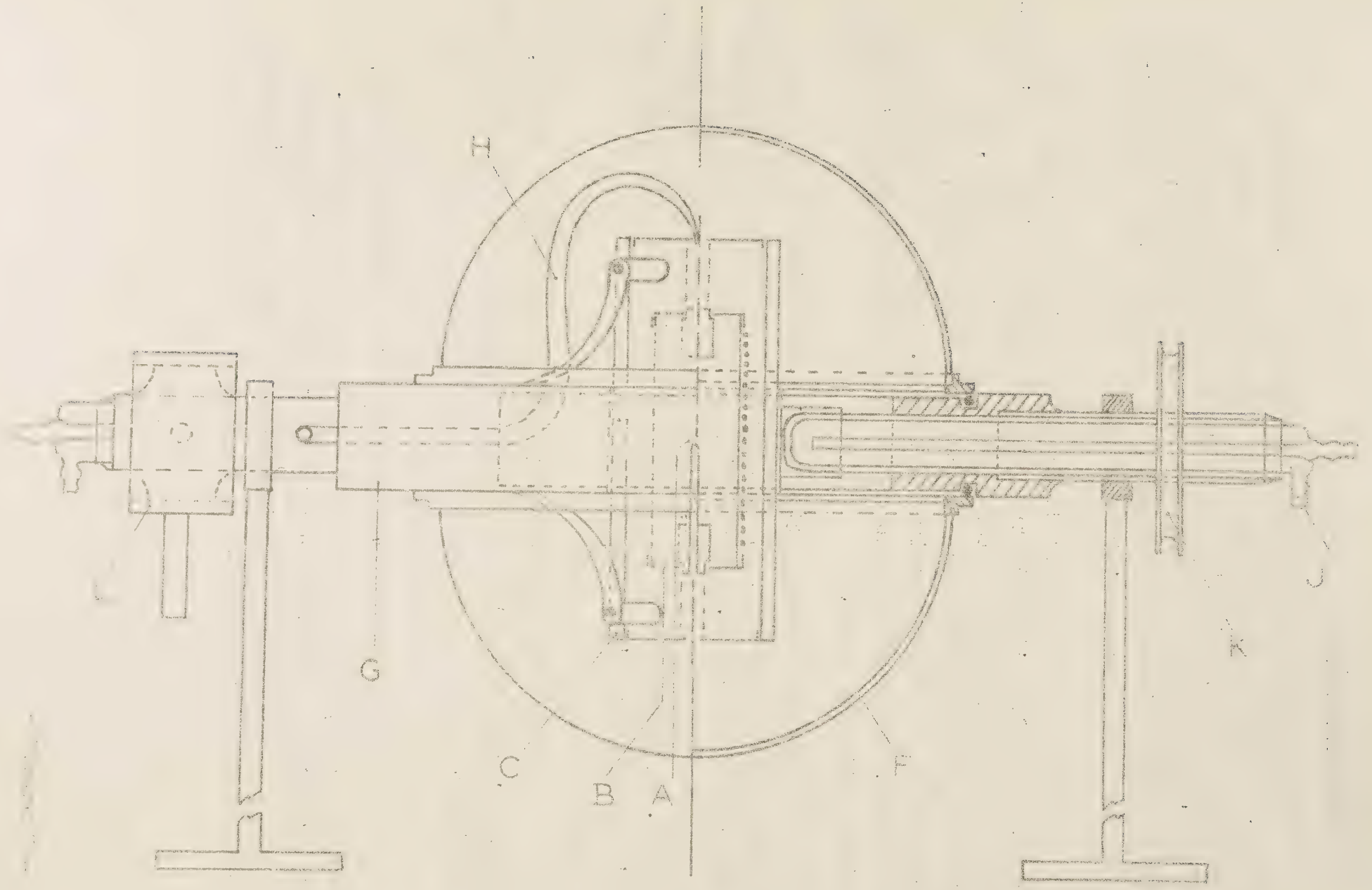
* Domaine de température inférieure à la température ambiante : le tube est placé dans son logement et le mélange est homogénéisé à chaud. Puis l'air liquide est envoyé simultanément au coeur de l'appareil par aspiration à travers l'injecteur, et dans les mèches refroidissantes latérales, J, en créant une légère surpression dans une réserve d'air liquide.

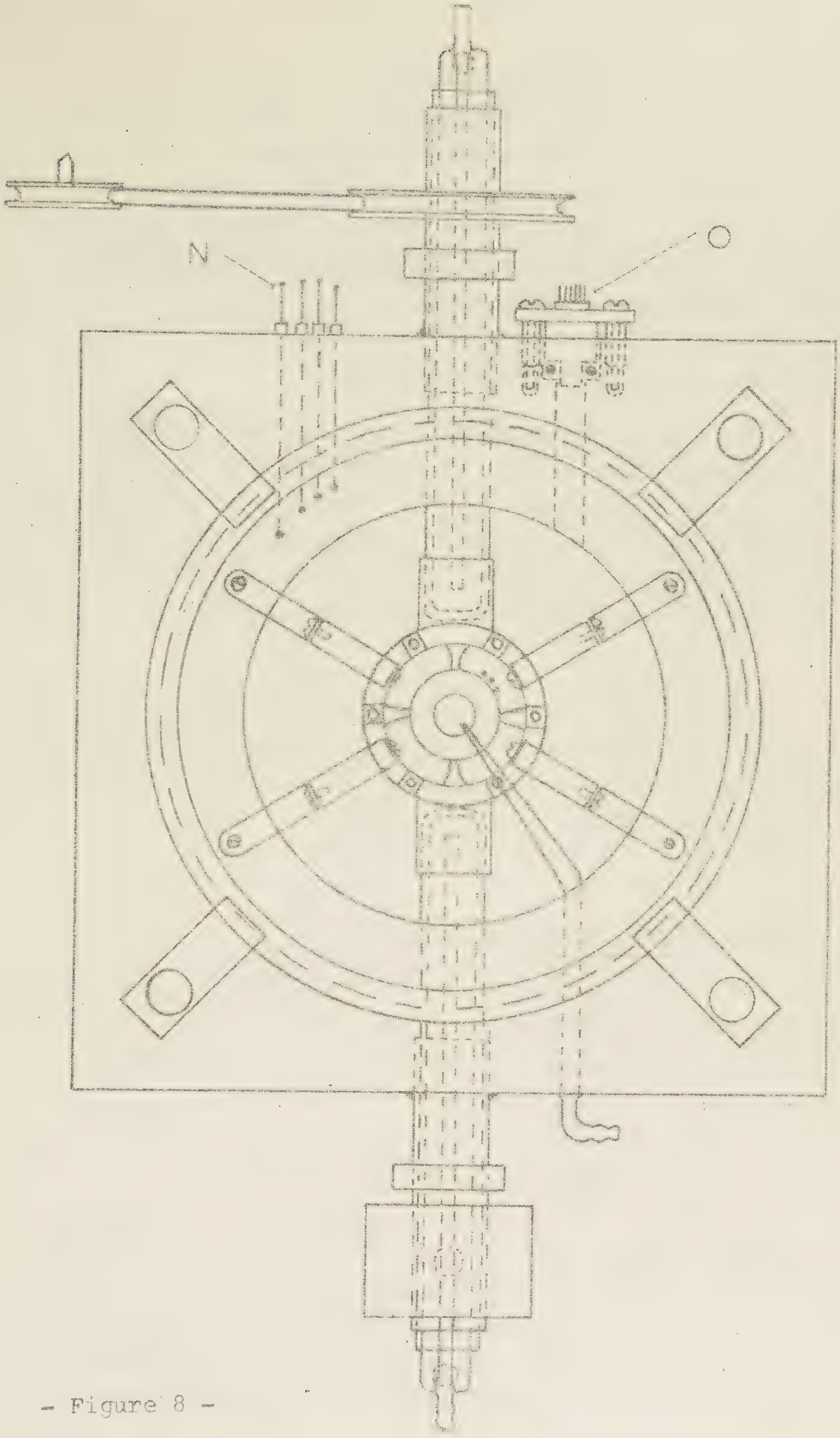
Quand la température du dernier phénomène thermique est atteinte, on arrête l'introduction d'air liquide au niveau de l'échantillon et les régulateurs de température sont mis en route. La consigne ΔT_1 du four intérieur est comprise entre 0 et 0,1 mV ; la consigne ΔT_2 du four extérieur est nulle. Suivant la valeur de ΔT_1 affichée, la montée en température peut varier de quelques degrés à environ 100°C par heure.

Un système de régulation de l'arrivée d'air liquide dans les mèches refroidissantes, J, a été prévu en relation avec la montée en température du four C. Chaque fois que le four C intervient dans la régulation du chauffage, une cellule photosensible actionne un relais. La décompression de la réserve d'air liquide se fait alors par l'intermédiaire d'une électrovanne.

* Dès que l'échantillon atteint la température ambiante, on arrête l'arrivée de l'air liquide en maintenant la seule régulation de chauffage.

* Il est possible d'effectuer, soit au refroidissement, soit à l'échauffement, des recuits à des températures bien définies. Il suffit d'arrêter la régulation (en tenant compte de l'inertie du four) et de faire basculer le contacteur qui permettra à l'appareil de fonctionner en thermostat.


H
G
C
B
A
F
K



- Figure 8 -

Allure des courbes obtenues

En l'absence de tout phénomène thermique, l'échantillon s'échauffe linéairement, du moins dans un large domaine de température où les chaleurs spécifiques peuvent être considérées comme constantes. C'est le cas pour les systèmes étudiés, dans les domaines monovariants solide-solide ou les domaines bivariants. Pour les équilibres monovariants liquide-solide, la courbe n'est plus linéaire du fait de la variation du rapport m_{liq}/m_{sol} ; la capacité calorifique du mélange varie donc continuellement.

Au cours d'un phénomène invariant, le palier obtenu n'est jamais franchement horizontal. Ce fait peut être expliqué : d'une part par une mauvaise conductibilité thermique du mélange, d'autre part, par la faiblesse des effets thermiques des changements de phase et la masse peu importante des échantillons. L'inertie inévitable du four de chauffage B entraîne un léger rattrapage en fin de palier.

Pour une fusion, la courbe d'échauffement cesse également d'être linéaire pendant le phénomène. Celui-ci se manifeste par un simple changement de pente, sauf dans le cas d'une espèce chimique où un palier apparaît.

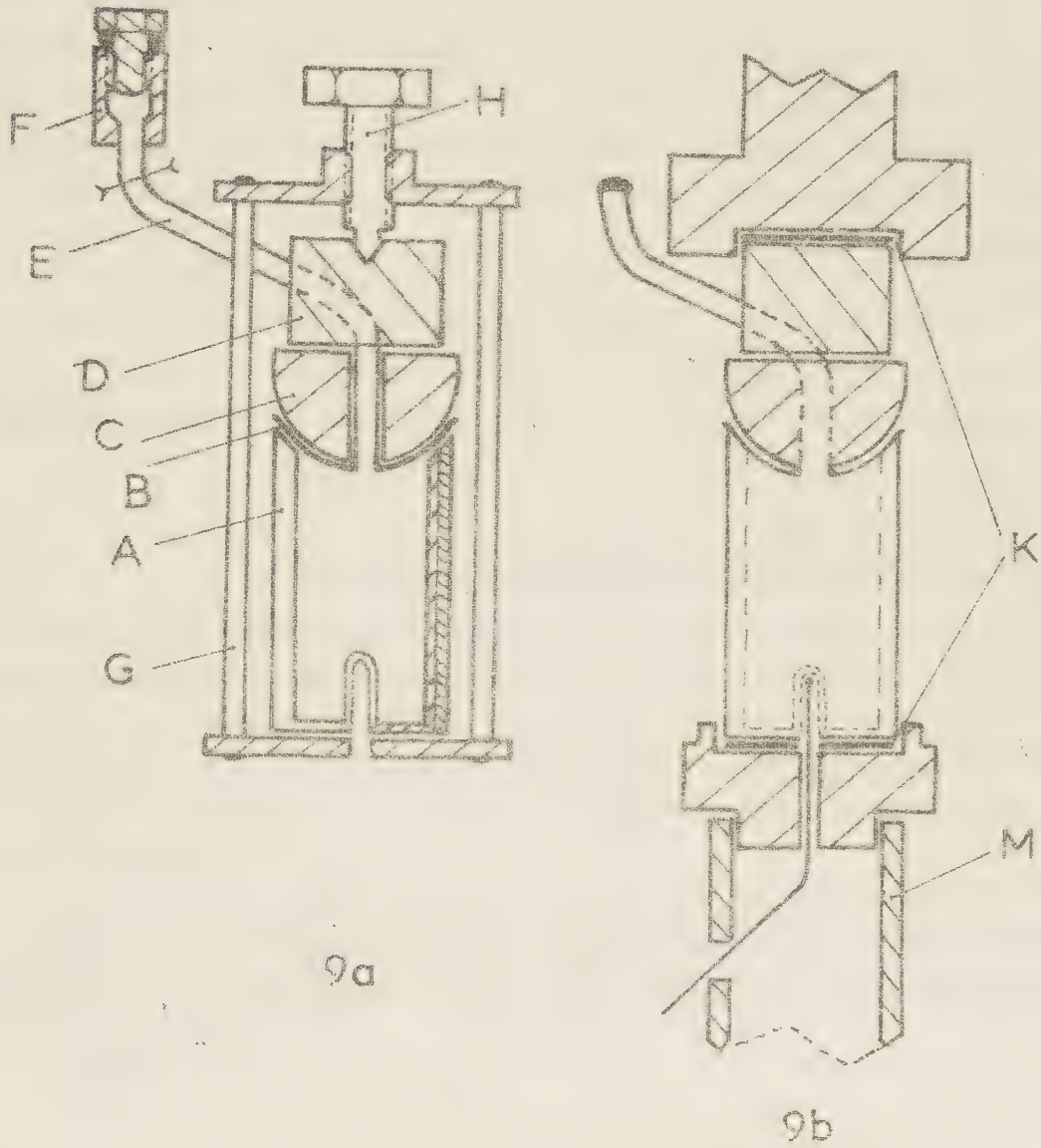
II.2. Analyse thermique sous pression

L'appareil (figure 9) a été réalisé au laboratoire. Il a été utilisé pour étudier les domaines des hautes températures où les pressions de vapeur sont importantes. La partie essentielle est la bombe d'analyse thermique.

Bombe d'analyse thermique (figure 9a)

La bombe A est en argent, consolidée par une frette en acier inoxydable. Elle comporte un doigt de gant usiné dans la masse. La partie supérieure est chanfreinée. La fermeture est réalisée par une plaque d'argent B, de 4/10 mm d'épaisseur prolongée en son centre par un tube d'argent de 4 mm de diamètre E. Ce tube comporte à son extrémité supérieure un embout fileté F, destiné au remplissage en acide.

Analyse thermique sous pression.



9a

9b

- Figure 9 -

Une bille d'acier C, percée suivant un diamètre et tronquée, et un disque échancré de même métal D viennent s'adapter sur la plaque d'argent.

Le tube laboratoire, après avoir été rempli d'une quantité de sel de masse connue, est équipé du dispositif de fermeture et le tout est maintenu solidement fixé dans un étrier G muni d'une vis H qui exerce une pression suffisante pour sertir la plaque d'argent sur le chanfrein de la bombe d'analyse thermique.

L'ensemble est ensuite raccordé par l'embout fileté à la burette pour le remplissage en acide. Quand la quantité nécessaire d'acide a été versée, le conduit E est pincé très fortement, puis coupé. Une soudure autogène locale permet de fermer hermétiquement la bombe, le mélange étant maintenu à basse température dans un bain d'air liquide.

On enlève alors l'étrier pour placer la bombe sous la presse où se fait la mesure. La seule précaution à prendre au cours de cette manipulation est de ne pas dessertir la plaque d'argent.

Ensemble pression (figure 9b) (7) à (9)

Il se compose d'un vérin pneumatique CROUZET, monté sur un bâti en acier, alimenté par de l'azote comprimé sous une pression au plus égale à 12 bars. Un robinet 3 voies commande la montée et la descente du piston M. Les pressions affichées au cours de ce travail ont été de l'ordre de 500 bars.

Etant donné la faiblesse des accidents thermiques observés, la partie mobile M du vérin a été allégée et deux disques d'amiante K ont été placés entre la bombe et la masse métallique de l'ensemble pression.

Mesure de température et régulation

La température est mesurée par un thermocouple chromel-alumel, étalonné, et enregistrée sur un enregistreur MECI (sensibilité 1 mV). Le thermocouple assure également la régulation du four,

grâce à un relais galvanométrique type Pyrométrie Industrielle. Des cames interchangeables assurent des programmes de chauffage réglables à volonté.

Mesure des pressions

Elle s'effectue à l'aide d'un capteur de force SEXTA à jauges de contrainte monté entre la plaque supérieure du bâti et le mandrin. Ce capteur a été étalonné à l'aide d'une résistance simulant une force donnée.

MESURES DE SOLUBILITES

I - PRINCIPE

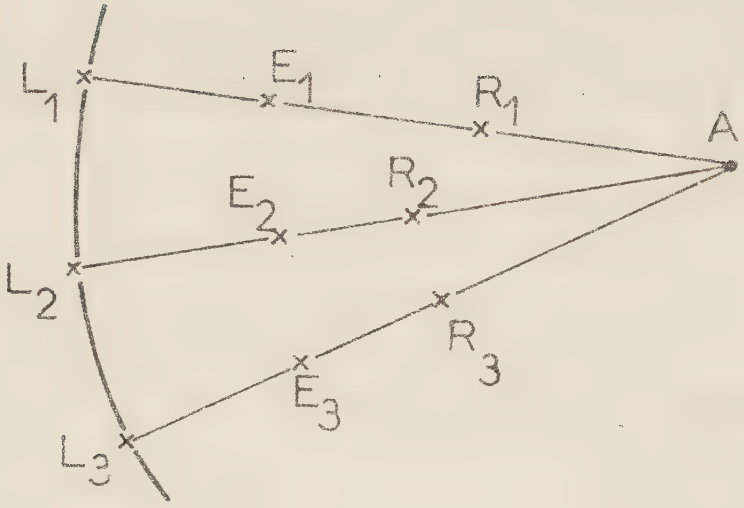
Il faut réaliser un équilibre liquide-solide à une température fixée et ensuite préciser la composition des différentes phases. Celle de la solution est facile à déterminer par dosage. Il n'en est pas de même pour le solide qui reste toujours plus ou moins imprégné de liquide.

Dans le cas d'un système binaire, l'identification de la phase solide doit donc faire appel à d'autres techniques que l'analyse thermique.

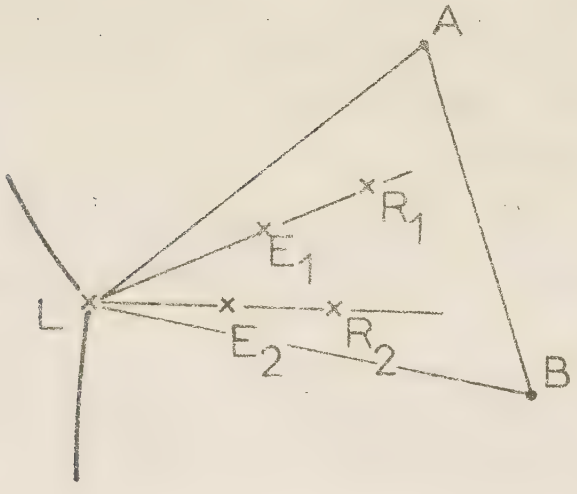
Pour un mélange ternaire, par contre, cela est possible. En effet, les points représentatifs des différentes phases sont liés par la relation :

$$\sum_i a_i \cdot \overrightarrow{EA_i} = 0$$

où E et A_i sont respectivement les points correspondant à la composition du mélange et d'une phase en équilibre et a_i un coefficient égal à la masse de la phase i.



(a)



(b)

- Figure 10 -

Dans la pratique, on maintient dans un thermostat un mélange E de composition connue (ensemble) et on le laisse sous agitation jusqu'à ce que l'équilibre liquide-solide soit atteint. On sépare ensuite la solution saturée L que l'on dose. Le résidu solide R imprégné de solution (reste) est également dosé.

Si le solide A est une espèce chimique stoéchiométrique (figure 10a), toutes les droites LER (droites de conjugaison) convergent en A aux erreurs expérimentales près. L'étude de plusieurs mélanges permet donc de définir la composition de A.

Si la solution L est en équilibre avec deux solides A et B, sa composition est invariante et les droites LER convergent toutes en L (figure 10b).

L'utilisation des couples LE constitue la méthode des ensembles de CHRETIEN (10) ; celle des couples LR, la méthode des restes de SCHREINMAKERS (11).

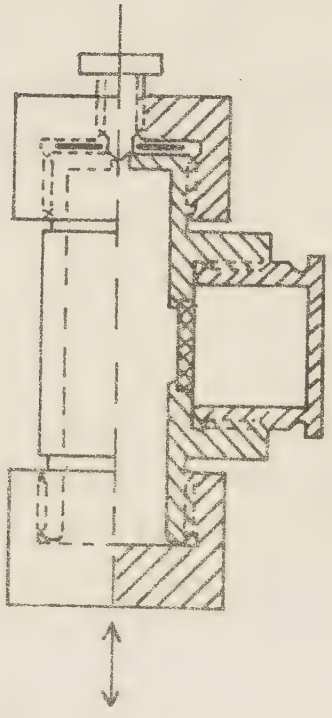
II - DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Le tube laboratoire est construit sur le même principe que celui destiné à l'analyse thermique à flux thermique constant. Le volume intérieur est cependant plus grand. De plus, le corps du tube comporte latéralement un passage filtrant en monel fritté, ce qui permet de recueillir la solution dans une capsule de Kel-F (figure 11).

L'agitation du mélange est assurée par une petite bille de monel dont le mouvement est entretenu par un vibreur placé au contact du tube laboratoire.

Entre 0 et 25°C, la température est maintenue constante à 0,1°C près au moyen d'un thermostat à circulation. Le thermostat proprement dit est constitué d'un vase DEWAR contenant de l'eau. La régulation du bain se fait à l'aide d'un thermomètre à contact qui commande l'alimentation d'une mèche chauffante par l'intermédiaire d'un relais. Le liquide thermostatique est refroidi par une circulation d'alcool à travers un serpentin de cuivre.

Bombe de solubilité



- Figure 11 -

Une circulation du bain est assurée en permanence entre le thermostat et une jaquette thermostatique convenablement calorifugée à l'intérieur de laquelle est disposé le tube laboratoire.

Au-dessus de 25°C, il suffit d'arrêter la circulation d'alcool froid.

Le mélange est préparé dans le tube laboratoire et porté à une température telle que tout soit liquide. Après une agitation manuelle, la cristallisation est amorcée en trempant la bombe dans l'air liquide. La vis pointeau est alors remplacée par une seringue dont le piston se trouve en position haute et le tout est placé en position verticale dans la jaquette thermostatique.

Lorsque l'équilibre est atteint, il suffit de faire pivoter le tube laboratoire pour le disposer horizontalement, la capsule latérale étant dirigée vers le bas, et de créer une légère surpression pour favoriser l'écoulement de la solution saturée à travers le disque poreux.

La capsule est ensuite ouverte dans un courant d'azote sec et son contenu immédiatement versé dans un récipient de polyéthylène contenant l'eau et préalablement taré. On effectue la même manipulation en ce qui concerne le reste.

Solution et reste sont alors dosés comme il est indiqué dans le chapitre précédent.

MESURE DES TENSIONS DE VAPEUR

I - PRINCIPE

La mesure isotherme de la pression de vapeur d'un mélange peut se faire, soit directement à l'aide d'une jauge étalonnée ou d'un manomètre comportant un liquide de densité connue, soit indirectement - et c'est la méthode adoptée dans ce travail - en mesurant la pression d'un autre gaz égale à la tension de vapeur du mélange.

Deux enceintes, l'une contenant le mélange et sa vapeur, l'autre le gaz, sont alors reliées par un séparateur permettant d'équilibrer les pressions.

On effectue des mesures pour plusieurs mélanges à différentes températures et on trace les courbes $P = f_x(T)$ à composition constante et $P = f_T(x)$ à température constante. Dans le cas présent, c'est-à-dire l'étude des solutions de fluorure de rubidium dans l'eau ou dans l'acide fluorhydrique, la vapeur est constituée par du solvant pur.

II - DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

Les raisons qui nous ont fait choisir une méthode statique indirecte de mesures sont différentes pour les deux séries de solutions.

* Dans le cas des solutions de fluorure de rubidium dans l'eau, nous sommes limités très rapidement, pour les mesures, par la tension de vapeur saturante de l'eau à la température ambiante (environ 25 torrs). Des mesures directes, dans un large domaine de température, sont donc impossibles puisque l'eau se condenserait sur les parois froides de l'appareil.

* En ce qui concerne les solutions de fluorure de rubidium dans l'acide fluorhydrique, le dispositif de mesure doit être protégé de la solution et de sa vapeur en raison de l'agressivité des réactifs utilisés.

A - TENSIONS DE VAPEUR DES SOLUTIONS AQUEUSES

L'appareil mis en oeuvre, représenté sur la figure 12, est dérivé de l'isoténiscope de SMITH et MENZIES (15) et a été déjà utilisé au laboratoire pour la détermination des tensions de dissociation d'hydrates salins (12)(13). Toute la partie de l'appareil contenant la solution et la vapeur peut être chauffée.

a. Description

Il comprend :

* L'ensemble de mesures

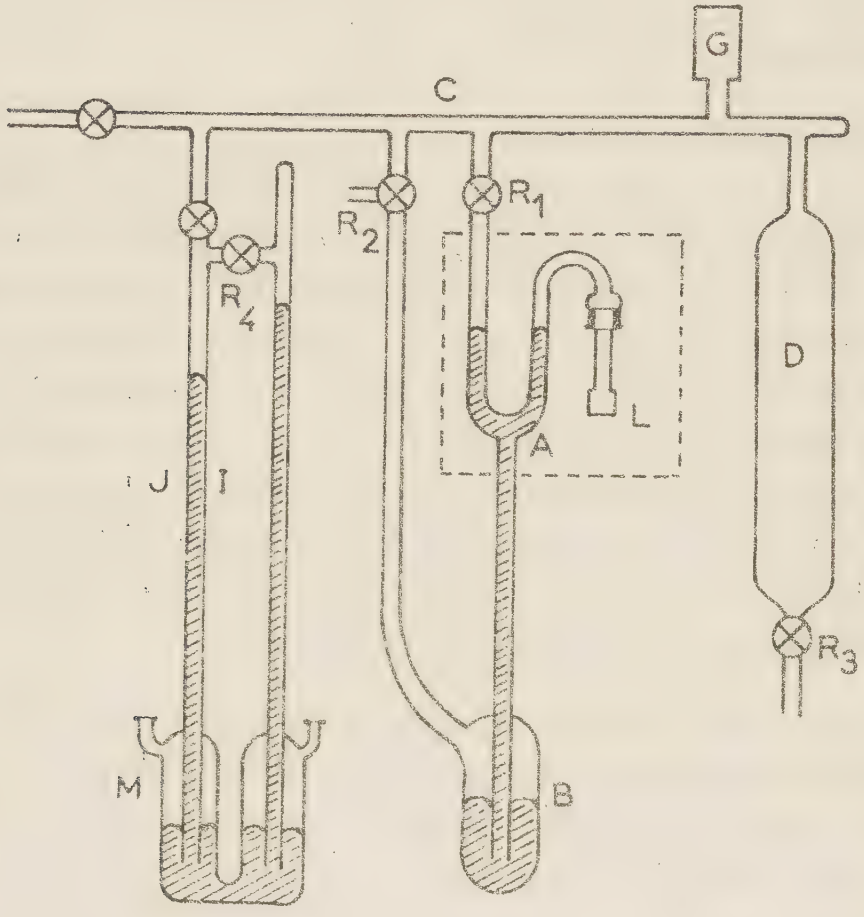
Le tube laboratoire L est relié par un rodage à un tube en U,A dont l'autre branche rejoint, par l'intermédiaire d'un robinet à vide R_1 la canalisation principale C. A est en communication, par un tube manométrique, avec un réservoir B contenant du mercure. Une tubulure latérale permet grâce à un robinet à trois voies R_2 d'équilibrer les pressions en B et C ou de mettre le réservoir à la pression atmosphérique. Un ballon D d'une capacité d'un litre environ sert de volant. Sa pression peut être réglée par introduction d'air sec au moyen d'une microvanne R_3. Une jauge de Pirani G et un manomètre complètent l'ensemble.

Le manomètre à mercure est constitué par deux tubes en verre, de diamètre intérieur 14 mm, ce qui permet d'éviter la dépression capillaire et d'avoir un ménisque toujours bien formé et présentant une grande surface plane. L'un deux I sert de baromètre tandis que l'autre J donne la pression dans le réservoir D et dans l'enceinte de mesure. Ces tubes plongent dans deux réservoirs de mercure, reliés l'un à l'autre et laissés en communication avec l'atmosphère. Un robinet à vide R_4 placé entre les deux tubes permet de contrôler en permanence le vide dans la branche de référence.

Toutes les lectures de pressions sont effectuées à l'aide d'un cathétomètre au 1/100° de millimètre.

Pour les mélanges dont la concentration est inférieure à 30 % en sel, le tube laboratoire est en verre. Pour des concen-

tension de vapeur - H_2O



- Figure 12 -

trations supérieures, le verre est attaqué et il a fallu usiner un tube en Kel-F pour l'adapter au rodage de verre.

* Un four, à très forte inertie, régulé par un ensemble thermomètre à contact - relais qui maintient, au niveau du tube laboratoire, une température constante à $\pm$ 0,1°C. Le séparateur en U est chauffé par un petit four comportant une fenêtre, de manière à permettre la lecture des niveaux de mercure. Le tube de jonction entre séparateur et tube laboratoire est maintenu à une température suffisante au moyen d'un cordon chauffant.

* Un groupe à vide qui est composé d'une pompe à palettes à deux étages, d'une pompe à diffusion de mercure et de pièges à air liquide. Le vide obtenu, à l'intérieur de l'enceinte, est inférieur à 3.10^{-3} torr.

b. Conduite d'une mesure

Le mélange est placé dans le tube laboratoire puis trempé dans l'air liquide. On fait le vide dans l'appareil en mettant en communication le réservoir D, le tube en U, A et la canalisation principale. On isole le tube laboratoire en agissant sur le robinet R_1 et on laisse revenir le mélange à la température ambiante. On retrempe dans l'air liquide et on fait le vide à nouveau. Cette manipulation est effectuée trois ou quatre fois de manière à assurer un bon dégazage.

On fait ensuite monter le mercure dans le tube en U, par admission d'air dans le réservoir B au moyen de la vanne R_2.

Au fur et à mesure que la pression monte dans le tube laboratoire, on maintient les deux ménisques du tube A sensiblement au même niveau en agissant sur la microvanne R_3. Le réservoir D sert de volant et permet ainsi d'opérer avec plus de précision.

Une fois l'équilibre atteint, on lit la différence de pression entre les branches du manomètre I et J. On ajoute ou on retranche à cette pression la petite dénivellation π du mercure dans le tube en U. Tous les niveaux sont mesurés au cathétomètre.

D'une manière générale, on considère que l'équilibre est atteint quand la pression est restée stable pendant quelques heures. Dans le cas des solutions diluées ou saturées, 24 heures suffisent largement pour obtenir l'équilibre thermique et chimique. Une vérification consiste à mesurer la tension de vapeur d'un mélange en opérant à température croissante puis à température décroissante. Pour les mesures effectuées, les points obtenus dans les deux cas se placent d'une manière tout-à-fait satisfaisante sur une même courbe.

B - TENSIONS DE VAPEUR DES SOLUTIONS FLUORHYDRIQUES

Le problème est difficile et de nombreux essais préliminaires ont été nécessaires pour mettre au point un appareillage destiné à mesurer les tensions de vapeur d'acide fluorhydrique.

Les difficultés ont porté :

- sur le choix du matériau constituant le tonomètre et qui doit résister à l'acide fluorhydrique liquide ou gazeux ;
- sur la mise en oeuvre proprement dite qui doit permettre une manipulation commode, sans risque de dégagement d'HF dans l'atmosphère ou d'absorption d'humidité ;
- sur la préparation des mélanges à étudier.

A la suite des travaux de YUSOVA et ALABYCHEV (16) concernant les mélanges KF-HF, nous avons fait appel, dans un premier temps, au polyéthylène, produit relativement bon marché et facilement usinable. L'appareil, type isoténiscope, a été construit dans un bloc de 150 x 150 x 50 mm. L'essai à vide a été négatif : malgré un soin particulier apporté au niveau de l'étanchéité, nous avons constaté une montée régulière de la pression en fonction du temps (1mm par jour environ) et ceci peut être attribué, soit à un dégazage du

polyéthylène, soit à la porosité du matériau. Un examen au microscope sur une plaque de mince épaisseur a révélé en effet une structure lacunaire non négligeable.

Nous nous sommes ensuite inspirés d'un appareil de mesure directe des tensions de vapeur de mélanges KF-HF mis au point par CADY (14). Le tube laboratoire, en acier inoxydable, était relié par l'intermédiaire d'une vanne en monel à une branche d'un manomètre en acier inoxydable également. L'autre branche était en verre.

Nous nous sommes très vite aperçus que, au cours des manipulations de remplissage, la portée des joints toriques d'étanchéité était très légèrement attaquée, ce qui donnait lieu à des fuites.

Finalement, les mesures ont été effectuées avec un appareil construit en Kel-F.

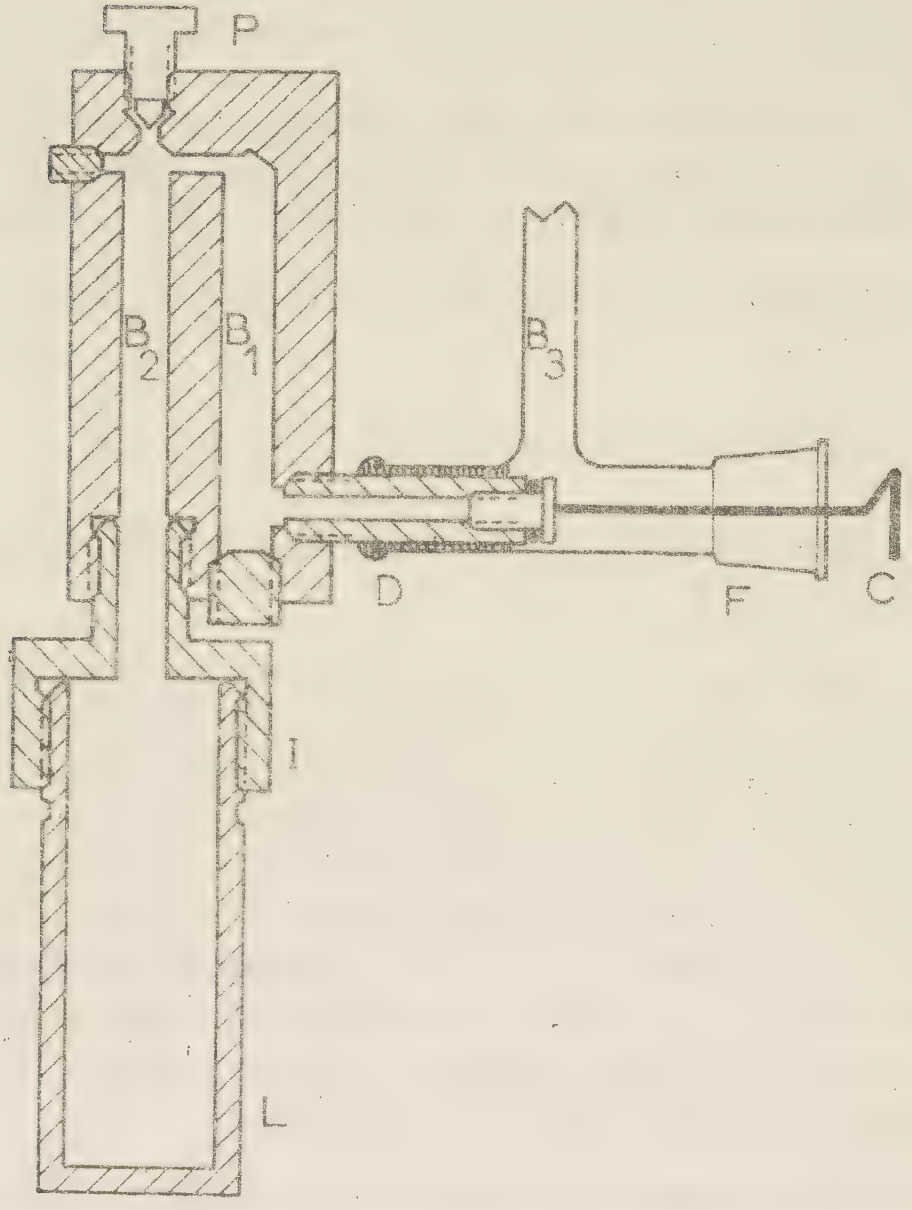
a. Description

La partie essentielle de l'isoténiscope est représentée sur la figure 13.

Le tube laboratoire L vient s'adapter au moyen d'une pièce intermédiaire I, à un bloc cylindrique de Kel-F de diamètre 35mm, dans lequel deux passages B_1 et B_2 (diamètre 8mm) ont été ménagés. Ceux-ci communiquent entre eux à leur partie supérieure. Les trous de percée ont été rebouchés de manière définitive. Un manchon D est disposé latéralement ; il est scellé au brai à un tube de verre B_3, de même diamètre intérieur que B_1 et B_2 et peut être obturé par un bouchon commandé par la clé C. A la partie supérieure du bloc, une vis dont le pointeau est en Kel-F, permet de fermer l'orifice P prévu pour le remplissage du tube en acide fluorhydrique.

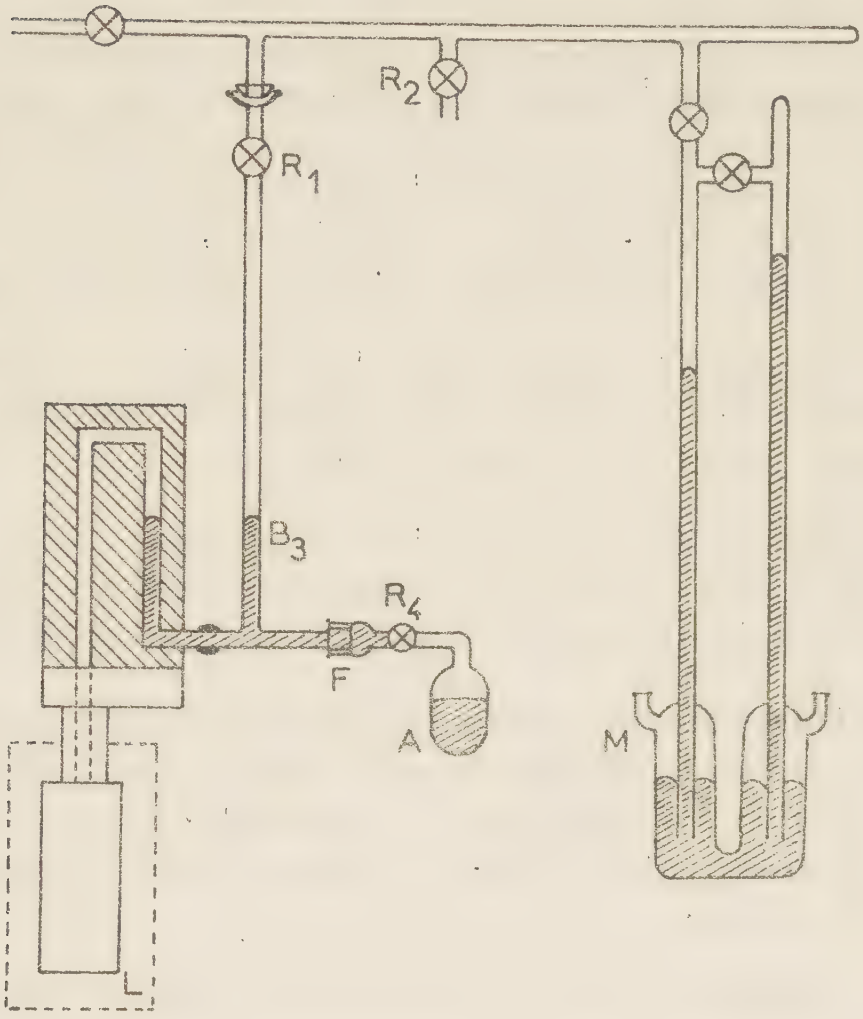
Le tube de verre B_3 comporte, à sa partie inférieure, un rodage F et se prolonge vers le haut par un robinet à vide R_1 et un rodage sphérique destiné à raccorder le tonomètre à la canalisation principale de vide (figure 14).

cellule tonométrique



- Figure 13 -

tension de vapeur - HF



- Figure 14 -

L'ensemble B_1 - manchon D - B_3 constitue un tube en U servant de séparateur et peut être rempli par du mercure provenant du réservoir mobile A qui vient se fixer au rodage F. Une vanne R_4 isole ce réservoir.

Un manomètre M et une microvanne R_2 complètent le dispositif.

b. Conduite d'une manipulation

Le tube laboratoire est rempli en boîte à gants sous azote sec avec une quantité connue de RbF anhydre et fixé dans son logement. La sortie latérale de l'isoténiscope est obturée par la clé C. Puis le tout est raccordé en P à la burette de prélèvement munie d'une aiguille d'une longueur telle que l'acide puisse tomber directement dans le tube laboratoire. Après le remplissage, on ferme l'appareil avec la vis pointeau et la quantité d'acide versée est pesée.

Le mélange est trempé dans l'air liquide en opérant dans un courant d'azote sec. La clé C est remplacée par le réservoir de mercure et le tonomètre est fixé à la canalisation principale.

On réalise le vide dans l'ensemble à travers R_1, R_3 et R_4. Le mélange est ensuite isolé par le mercure que l'on fait monter dans le tube en U en faisant pivoter légèrement le réservoir A.

On laisse réchauffer le produit jusqu'à ce que tout soit liquide, puis on fait subir une nouvelle trempe et on refait le vide après avoir ramené le mercure dans le réservoir. Cette opération de dégazage n'est faite qu'une fois. Le tube en U est de nouveau rempli et la vanne R_4 fermée.

Le mercure est donc au même niveau dans les branches B_1 et B_3, mais seule la branche B_3 est transparente. Nous ne pouvons donc lire qu'un seul niveau au cours de la manipulation. On note, en conséquence, la position initiale en B_3 qui définit le zéro pendant toute la durée de l'expérience.

La jaquette thermostatique est mise en place. Lorsque la température s'élève, la pression de vapeur du mélange augmente et on

s'efforce de maintenir dans B_3 un niveau de mercure constant ; pour cela, on introduit progressivement de l'air dans la partie droite de l'appareil en agissant sur la microvanne R_2. En vérité, on note toujours une légère dénivellation par rapport au zéro., l'écart de pression de part et d'autre du séparateur étant égal au double de la dénivellation.

On lit la pression d'air introduite au cathétomètre et la valeur obtenue est éventuellement corrigée, compte tenu de l'écart de pression mentionné précédemment.

Le thermostat est d'un modèle identique à celui décrit pour la mesure des solubilités ; le fluide thermostatique est de l'alcool éthylique.

C H A P I T R E III

LES SYSTEMES BINAIRES MF - HF

Aucune étude d'ensemble sur les systèmes MF-HF où M représente un métal alcalin n'existe actuellement. Deux d'entre eux ont fait l'objet de recherches très complètes : il s'agit des systèmes KF-HF et CsF-HF publiés par CADY et ses collaborateurs (14)(31). Le diagramme NaF-HF a été établi partiellement par deux équipes et les résultats présentés sont très différents selon les auteurs (32) (33). Quant au système RbF-HF, seuls sont signalés les résultats très partiels de WEBB et PRIDEAUX (48)(49).

Nous avons donc repris l'étude des trois systèmes LiF-HF, NaF-HF et RbF-HF.

LE SYSTEME BINAIRE ACIDE FLUORHYDRIQUE-FLUORURE DE LITHIUM

1°) - Etude bibliographique

Le diagramme d'équilibre liquide-solide n'est pas connu et un seul composé est signalé : il s'agit du monofluorhydrate LiF,HF, composé peu stable qui se décomposerait dès la température ambiante (17)(18). Ce phénomène a été étudié par OPALOVSKY, FEDOROV et FEDOTOVA (30). dans le cadre d'un travail général sur la stabilité thermique des monofluorhydrates alcalins et ces auteurs obtiennent une vitesse maximale de réaction à 150°C.

LiF est relativement peu soluble dans l'acide fluorhydrique. Sa solubilité à la température ambiante est peu précise. FREDENHAGEN et ses collaborateurs (19) donnent 3 % tandis que JACHE et CADY (20) indiquent 10 % environ à 18°C.

Le point de fusion du fluorure de lithium est situé entre 840 et 870°C selon les auteurs (21) à (27) et il est possible que ce sel subisse deux transformations à 762 et 812°C (28).

2°) - Présentation des résultats

Nous avons essayé de tracer le diagramme. Pour les mélanges dont la composition est comprise entre 0 et 11 % en sel, l'étude a pu être faite dans l'appareil à flux thermique constant. Au-delà de cette composition, il a fallu opérer sous pression. Même dans de telles conditions, nous avons été limités en température vers 400°C.

En effet, si le tube laboratoire est insuffisamment rempli, les effets thermiques sont faibles et un détitrage important se produit lors de la montée en température. Si le tube, en revanche, est rempli de telle sorte que le volume mort soit relativement faible, celui-ci diminue au cours du chauffage. Le phénomène de dilatation est encore accentué lors de la décomposition péritectique du monofluorhydrate au cours de laquelle une grosse variation de volume se produit et les tubes laboratoire s'ouvrent alors de façon systématique malgré la forte contrepression imposée (500 bars).

En tout état de cause, nous avons toujours observé une déchirure du conduit de remplissage vers 400°C.

Nous avons donc procédé de la manière suivante : le tube est rempli environ à la moitié de son volume ; une première montée en température est effectuée jusqu'à 320°C. Le tube est maintenu quelques instants à cette température, puis refroidi ; on effectue alors une deuxième mesure.

Les résultats obtenus, rassemblés dans le tableau II sont représentés sur la figure 15.

Comme nous l'avons indiqué dans un chapitre précédent, le point de fusion de l'acide fluorhydrique pur est de -83,7°C.

Nous observons ensuite un palier eutectique entre HF et LiF,HF à -90°C. La composition eutectique exprimée en composition pondérale de sel est de 7,0 pour cent

$HF_{(s)}$ + LiF, HF ⇄ solution saturée (I)

Au-delà de cette composition, la courbe de solubilité est très verticale, puisque nous obtenons 9,8g pour cent en sel comme valeur de la solubilité à 26°C.

TABLEAU II

SYSTEME LiF-HF

Résultats d'Analyse Thermique

Composition LiF g pour cent	Eutexie (I) °C	Fusion °C	Péritexie (II)	Méthodes
0,0		83,7		A.T.
3,7	- 90,0	86,0		"
7,1	- 90,0	81,0		"
9,0	- 90,0			"
10,7	- 90,0			"
11,2	- 90,0			"
14,0	- 90,5		297	"
19,5	- 90,0		295	"
42,5			300	"
66,0			290	"
100,0		857 ± 2		"
9,8		26,0		Solubilité

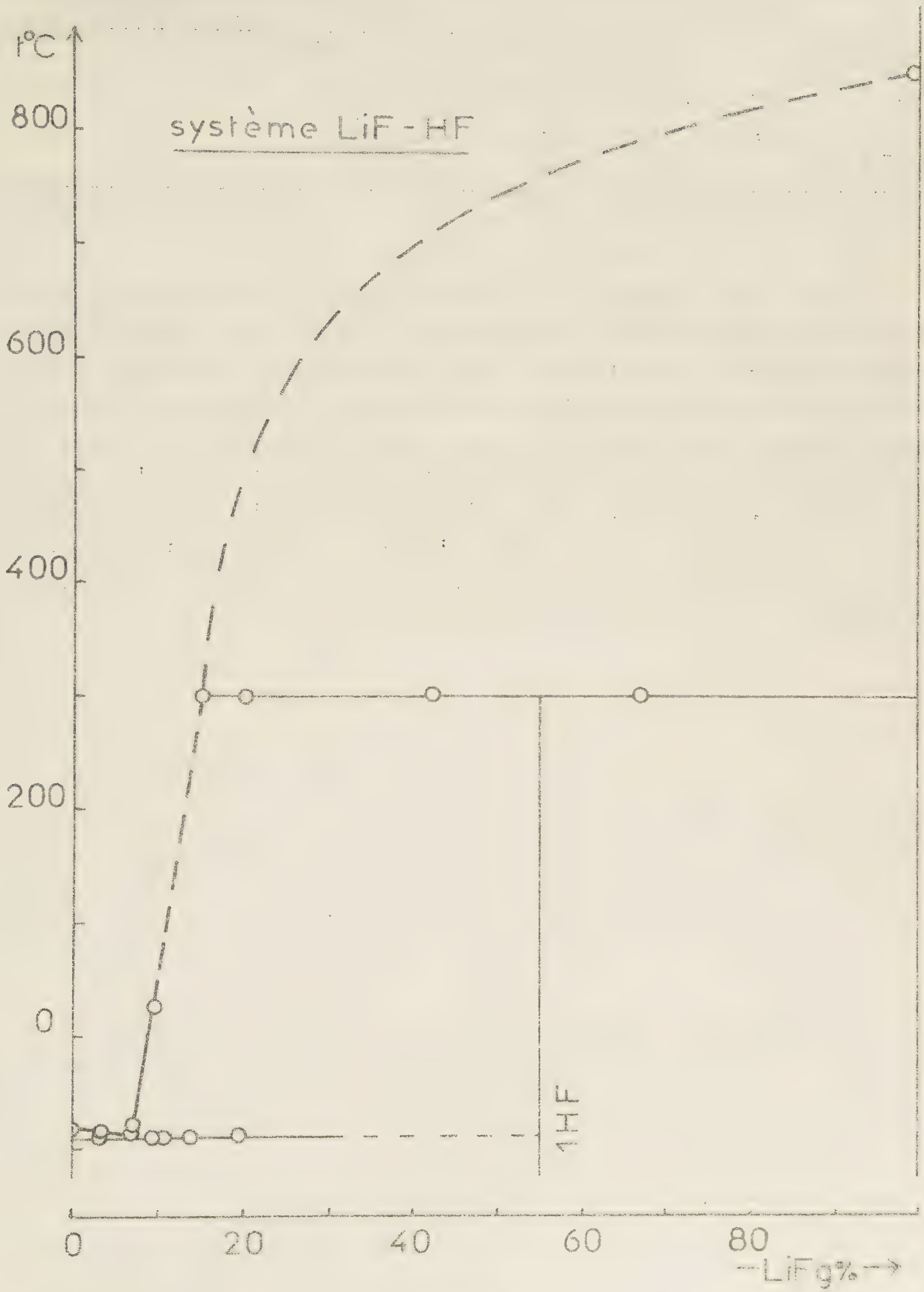
Un second palier se manifeste à 298°C. Il s'agit de la péritexie :

LiF, HF ⇄ LiF + solution saturée (II)

La composition du liquide péritectique, déduite par extrapolation de la courbe de liquidus de LiF, HF est de 14 % environ en fluorure.

Le point de fusion de LiF que nous avons obtenu est à 857 ± 2°C. Nous ne retrouvons pas les deux transformations signalées par KITAIGORODSKI.

Le tableau III donne les coordonnées des points caractéristiques du système.



- Figure 15 -

TABLEAU III

Points caractéristiques du système LiF-HF

T°C	Equilibres ou phases	Phénomène	Composition pondérale du liquide
- 83,7	HF	Fusion	
- 90,0	HF + LiF,HF ⇄ liquide	Eutexie	7
+298	LiF,HF ⇄ LiF + liq.	Péritexie	14
+857 ±2	LiF	Fusion	

Il est à remarquer que le diagramme du système binaire LiF-HF présente certaines analogies avec celui obtenu dans le cas du système LiOH-H_2O (29) : une seule combinaison équimoléculaire à fusion non congruente apparaît dans les deux systèmes. La lithine anhydre présente une solubilité rétrograde à température élevée ; la courbe de solubilité du fluorure de lithium dans l'acide n'a pas pu être déterminée. En effet, aucun point de fusion n'a été observé au-dessous de 400°C sur les courbes d'analyse thermique : c'est la raison pour laquelle elle est tracée, à titre indicatif, en traits pointillés.

LE SYSTEME BINAIRE ACIDE FLUORHYDRIQUE-FLUORURE DE SODIUM

1°) - Etude bibliographique

Plusieurs travaux concernant les équilibres de ce système ont été publiés à des dates relativement récentes.

En 1954, EULER présente une étude jusqu'à 100°C (32). Le diagramme laisse apparaitre trois espèces chimiques : NaF,4HF ; NaF,3HF ; NaF,2HF toutes à fusion non congruente. En 1959, ADAMCZACK et ses collaborateurs (33) précisent le diagramme dans un petit domaine de composition compris entre 30 et 44 % en poids de sel. Les températures des paliers invariants ne correspondent pas avec celles déterminées par EULER. En particulier, ces auteurs attribuent deux formes allotropiques à NaF,3HF, la transition se situant à 43°C.

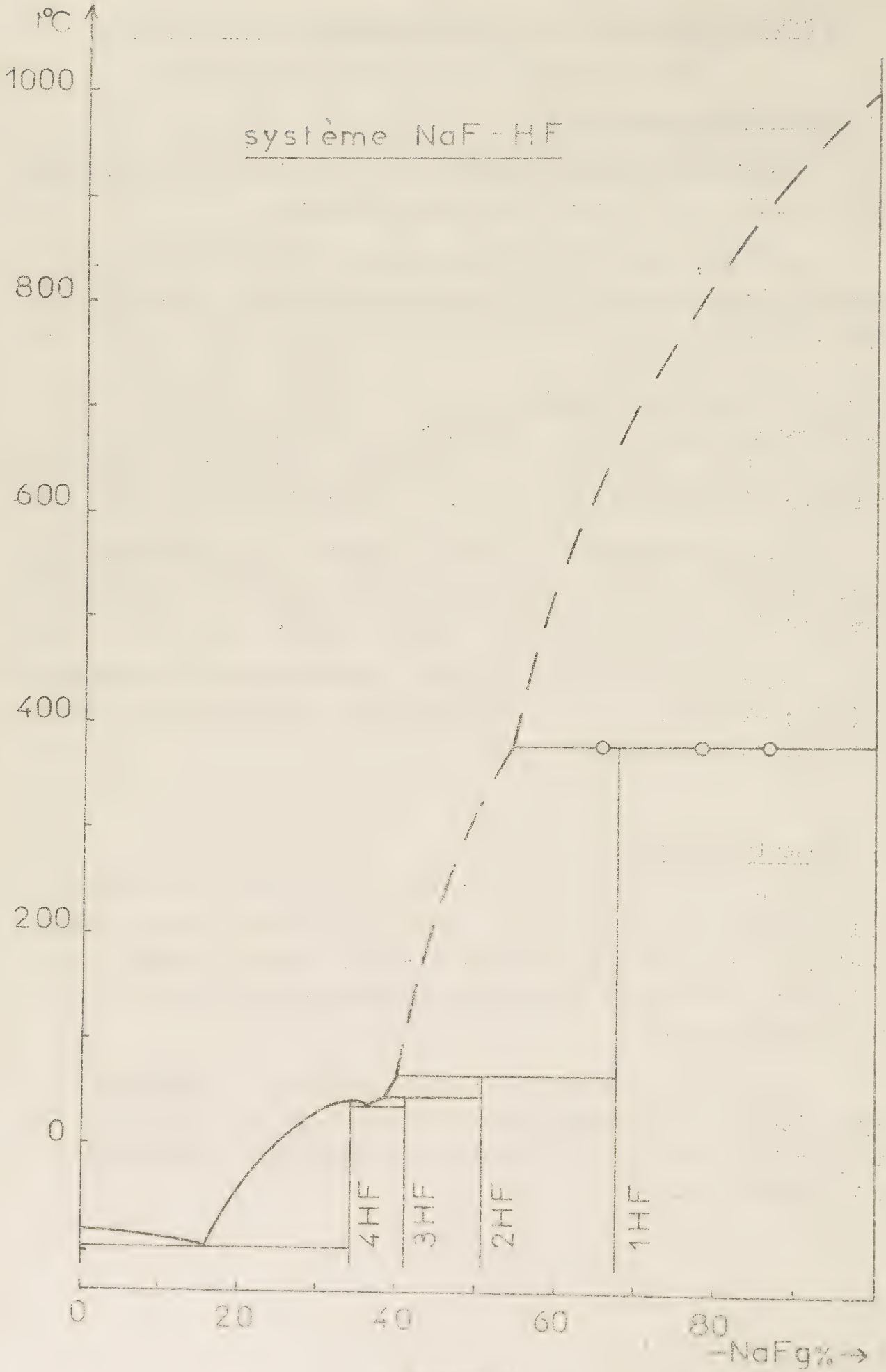
Le monofluorhydrate est connu depuis plus longtemps. La décomposition de ce sel en tube ouvert a été étudiée par plusieurs auteurs (30)(34)(44) et se situe à environ 270°C.

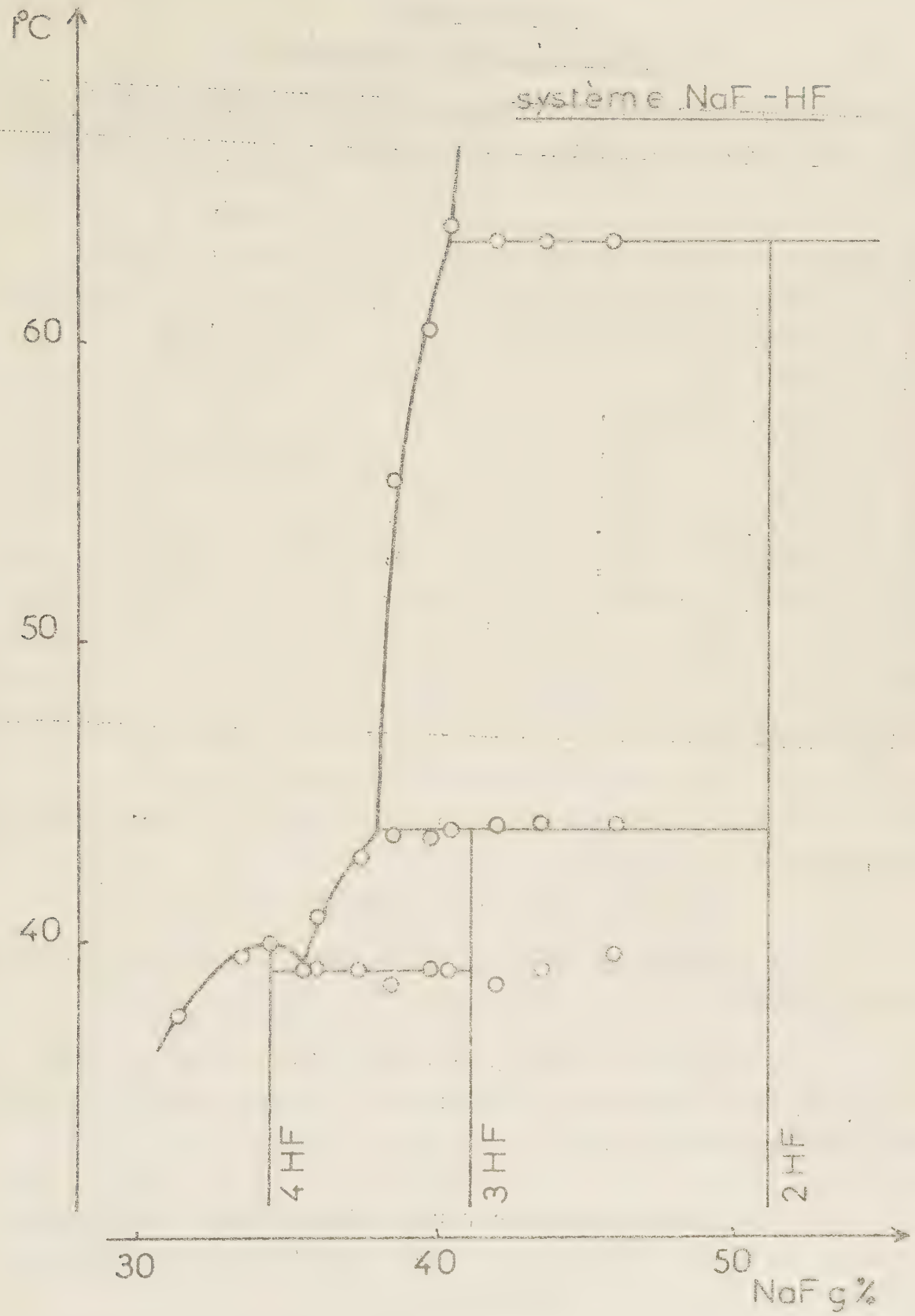
La solubilité de NaF dans HF a été déterminée par JACHE et CADY (45) ; elle est de 23 g de NaF pour 100 g de solution à 18°C. Le sel anhydre fond à 995°C (46)(47).

2°) - Présentation des résultats

Nous avons donc repris l'étude de ce système par mesures d'analyse enthalpimétrique à flux thermique constant jusqu'à des compositions d'environ 45 % en NaF. Au-delà, quelques mesures sous pression nous ont permis d'atteindre la décomposition péritectique du monofluorhydrate.

La figure 16 présente l'allure générale du diagramme ; un agrandissement du domaine compris entre 30 et 50 % de sel en est donné dans la figure 17. Les résultats numériques sont rassemblés dans le tableau IV.


°C
1000
800
600
400
200
0
système NaF - HF
4HF
3HF
2HF
1HF
0
20
40
60
80
-NaFg%→



- Figure 1 -

TABLEAU IV

SYSTEME NaF-HF

Résultats d'Analyse Thermique

NaFg%	Eutexie I L ⇄ 4+3	Péritexie II 3 ⇄ 2+L	Péritexie III 2 ⇄ 1+L	Fusion	Péritexie IV 1 ⇄ 0+1
31,4				37,5	
33,5				39,5	
34,4				40,0	
35,5	39,0				
36,0	39,0			40,8	
37,4	39,0			42,8	
38,5	38,5	43,5		55,5	
39,8	39,0	43,5		60,5	
40,3	39,0	43,8	64,0		
42,0	38,5	44,0	63,5		
43,5	39,0	44,0	63,5		
46,0	39,5	44,0	63,5		
66,5					381
78,4					380
86,5					378

* Nous observons un premier palier à 39°C. Il correspond à l'eutexie :

$$NaF,4HF + NaF,3HF \rightleftarrows \text{solution saturée (I)}$$

La composition du liquide eutectique est de 35,5 g pour cent en fluorure.

Un mélange de composition égale à celle de NaF,4HF (34,4 % en NaF) a permis de déterminer la température de fusion du tétrahydrate à 40°C.

* Quelques degrés plus haut apparaît pour certains mélanges un second palier à 44°C que nous attribuons à la péritexie du trifluorhydrate NaF,3HF selon la réaction :

$$NaF,3HF \rightleftarrows NaF,2HF + \text{solution saturée (II)}$$

La solution saturée a une composition égale à 38 % en fluorure.

* A 63,5°C, se manifeste la décomposition de NaF,2HF

$$NaF,2HF \rightleftarrows NaF,HF + \text{solution saturée (III)}$$

La composition péritectique est de 40 % en NaF.

* Enfin, le monofluorhydrate subit une transformation péritectique à 380°C en donnant le fluorure de sodium :

$$NaF,HF \rightleftarrows NaF + \text{solution saturée (IV)}$$

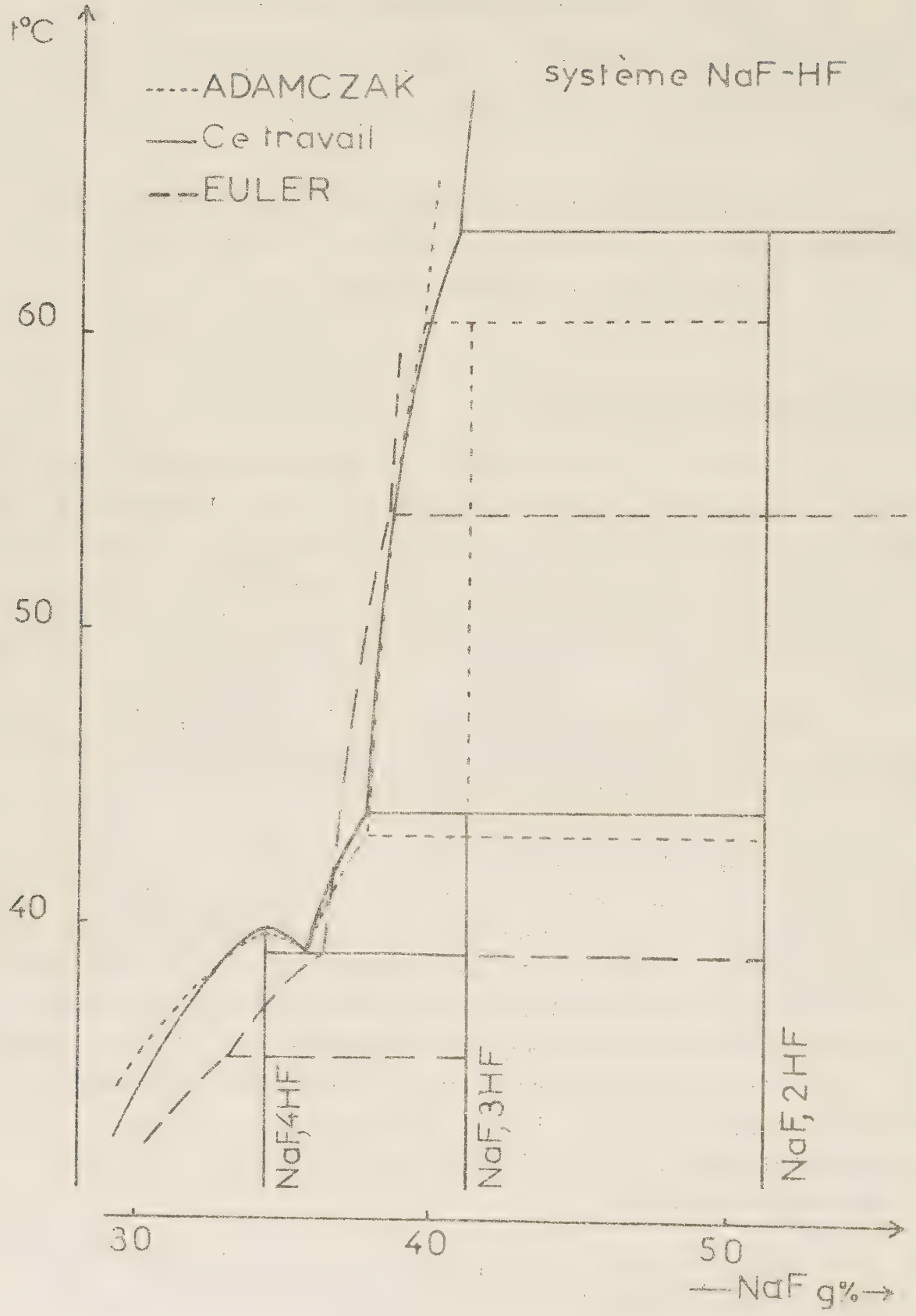
3°) - Discussion des résultats

La figure 18 rassemble les résultats obtenus par les différents auteurs. Elle montre que les résultats d'EULER sont grossièrement erronés. Par contre, le tracé du liquidus que nous avons obtenu est en assez bon accord avec celui d'ADAMCZACK et de ses collaborateurs, la seule divergence observée se situant au-dessus du palier 60,5°C mais l'interprétation des phénomènes est différente.

ADAMCZACK observe deux paliers d'invariance, l'un à 43,1°C, l'autre à 60,5°C qu'il attribue respectivement à une transformation allotropique et à une péritexie du trifluorhydrate.

En fait, nous retrouvons bien un palier à 44°C mais le palier haute température est situé à 63,5°C et ne peut être considéré comme la péritexie du trifluorhydrate. En effet, une étude quantitative du diagramme de TAMMANN n'a pas été possible (plusieurs tubes laboratoire ont été utilisés) mais les effets thermiques observés à 63,5°C augmentent de façon régulière à mesure que l'on se rapproche de la composition du difluorhydrate et bien au-delà de celle de NaF,3HF. De même, à 43,5°C, l'effet thermique est maximum au voisinage de la composition NaF,3HF et diminue progressivement à mesure que l'on approche de NaF,2HF.

Il faut signaler, enfin, que le palier d'eutexie est prolongé au-delà de la composition du trihydrate mais ce phénomène,


t°C
système NaF-HF
-----ADAMCZAK
——Ce travail
--EULER
60
50
40
NaF,4HF
NaF,3HF
NaF,2HF
30
40
50
NaF g%

- Figure 18 -

observé de façon courante, traduit des transformations incomplètes du mélange étudié.

En effet, au cours d'un refroidissement, même lent, les réactions complètes au palier d'invariance sont très difficiles à obtenir et il n'est pas rare d'observer pour ce phénomène des retards de l'ordre de 25°C. Si nous ne prenons aucune précaution particulière lors d'un refroidissement, tous les équilibres successifs se manifestent au cours du réchauffement. Par contre, en opérant un recuit à la température du palier péritectique, nous remarquons un affaiblissement notable de l'intensité du palier eutectique sans parvenir toutefois à l'éliminer complètement.

Le tableau V rassemble les points caractéristiques du système NaF-HF.

TABLEAU V

Points caractéristiques du système NaF-HF

T°C	Phénomènes	Phases solides	Composition du liquide NaF g %	Bibliographie
-83,7	Fusion	HF		
-94,0	Eutexie	HF NaF,4HF	15,5	(32)
40,0	Fusion	NaF,4HF		39,8°C (33)
39,0	Eutexie	NaF,4HF NaF,3HF	36,6	39°C (33)
44,0	Péritexie	NaF,3HF NaF,2HF	38,0	43,1°C (33)
63,5	Péritexie	NaF,2HF NaF,HF	40,0	60,5 (33)
380	Péritexie	NaF,HF NaF	55,0	
995	Fusion	NaF		(46) (47)

LE SYSTEME BINAIRE ACIDE FLUORHYDRIQUE-FLUORURE DE POTASSIUM

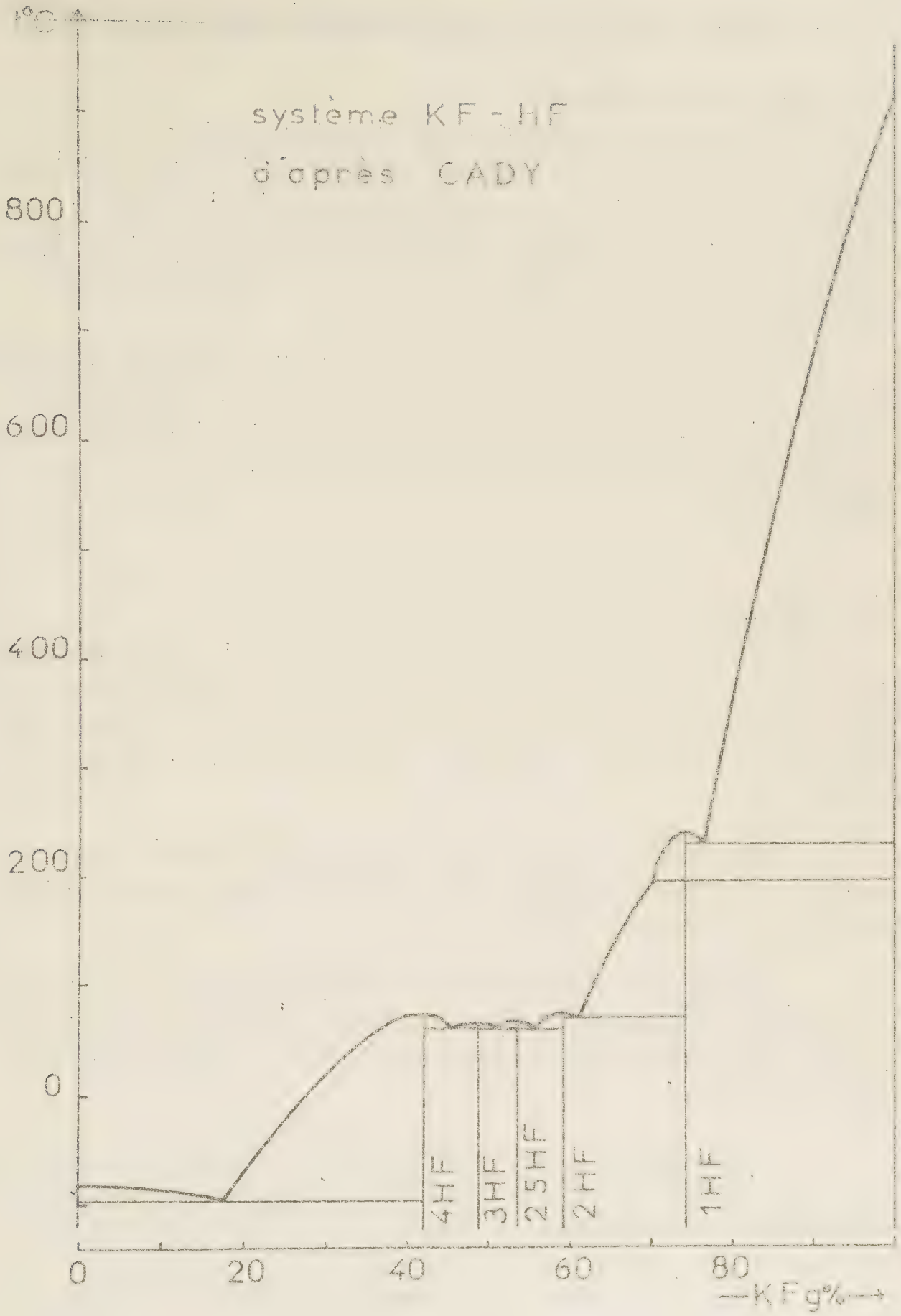
Etude bibliographique

Une étude très complète a été faite par G.H. CADY (14) que nous n'avons pas reprise, mais que nous présentons de façon à donner une vue d'ensemble de la famille. Le diagramme laisse apparaître cinq espèces chimiques à fusion congruente : KF,4HF ; KF,3HF ; 2HF,5HF ; KF,2HF et KF,HF. Ce dernier subit une transformation à 195°C. La figure 19 représente les différents domaines d'équilibre et le tableau VI rassemble les coordonnées des points remarquables du système.

TABLEAU VI

Système KF-HF (14)

T°C	Equilibres ou phases	Phénomènes
- 97	HF+KF,4HF ⇄ liquide	Eutexie
72	KF,4HF	Fusion
63,6	KF,4HF+KF,3HF ⇄ liquide	Eutexie
65,8	KF,3HF	Fusion
62,4	KF,3HF+2KF,5HF ⇄ liquide	Eutexie
64,3	2KF,5HF	Fusion
61,8	2KF,5HF+KF,2HF ⇄ liquide	Eutexie
71,7	KF,2HF	Fusion
68,3	KF,2HF+KF,HF(α) ⇄ liquide	Eutexie
195	KF,HF(α) ⇄ KF,HF(β)	Transformation
239	KF,HF(β)	Fusion
229,5	KF,HF(β) + KF ⇄ liquide	Eutexie
910	KF	Fusion


°C
système KF - HF
d'après CADY
800
600
400
200
0
4HF
3HF
2,5HF
2HF
1HF
0
20
40
60
80
KF g% →

- Figure 19 -

LE SYSTEME BINAIRE ACIDE FLUORHYDRIQUE-FLUORURE DE RUBIDIUM

1°) - Etude bibliographique

Aucun travail systématique n'a été effectué. Seule une étude très fragmentaire de WEBB et PRIDEAUX en 1939 (48)(49) laisse apparaitre l'existence de plusieurs fluorhydrates : RbF,2HF ; RbF,3HF ; 2RbF,7HF et 2RbF,9HF et donne certaines valeurs de la solubilité de RbF dans HF dans un domaine de température compris entre 25 et 45°C.

Le monofluorhydrate est connu. C'est un composé très stable qui fond à 205°C après avoir subi une transformation allotropique à 177°C (30)(50). La forme basse température (α) cristallise dans le système tétragonal alors que l'espèce haute température (β) est cubique (50).

2°) - Résultats

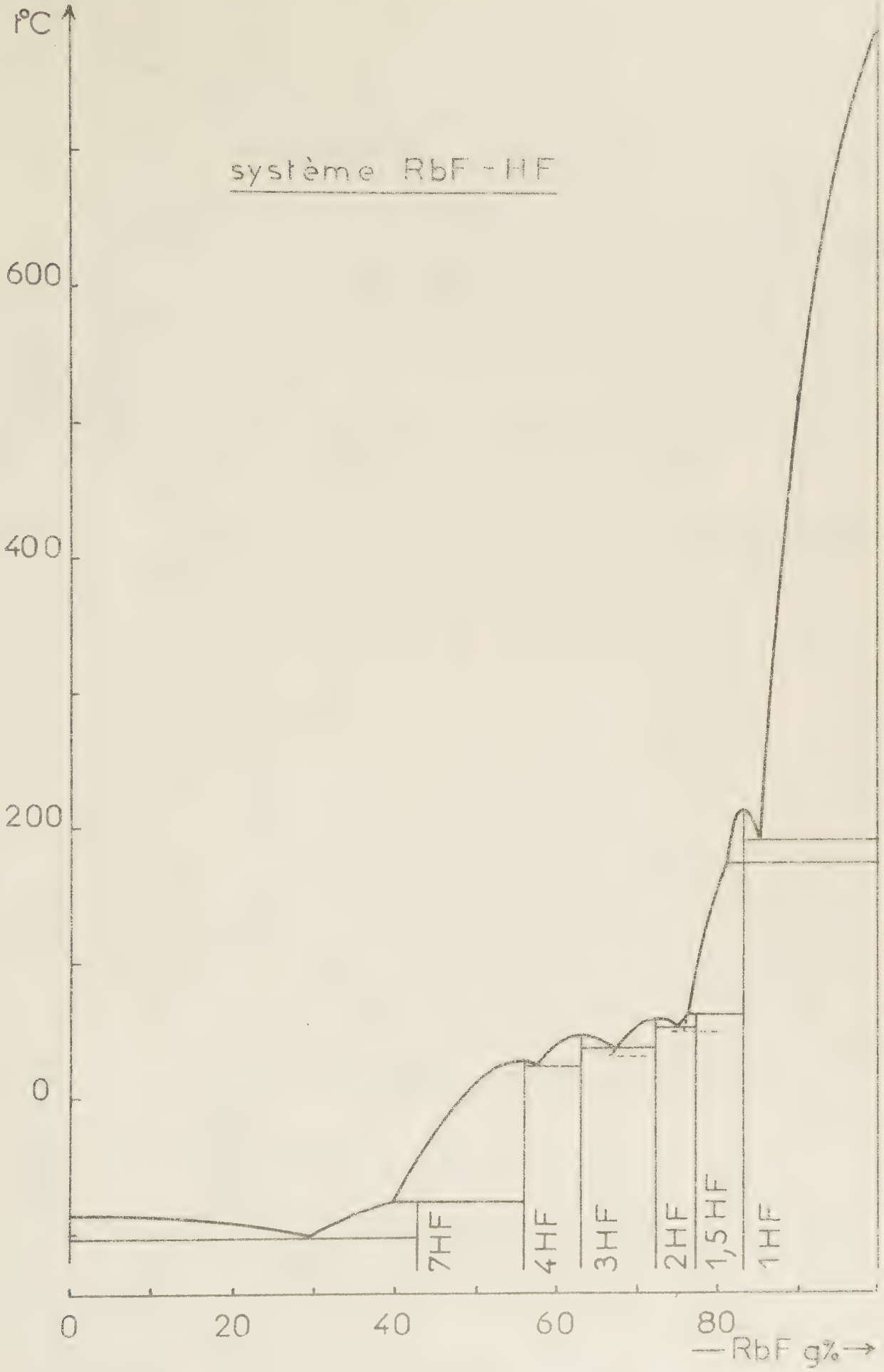
Nous avons repris l'étude par mesures d'analyse thermique et de solubilités. L'ensemble des résultats est présenté dans la figure 20. Six fluorhydrates se manifestent de façon certaine, ce sont : RbF,7HF ; RbF,4HF ; RbF,3HF ; RbF,2HF ; RbF, 1,5HF et RbF,HF.

Un septième composé monotropique, qui pourrait être 2RbF,5HF est observé à l'état métastable mais des mesures supplémentaires sont encore nécessaires.

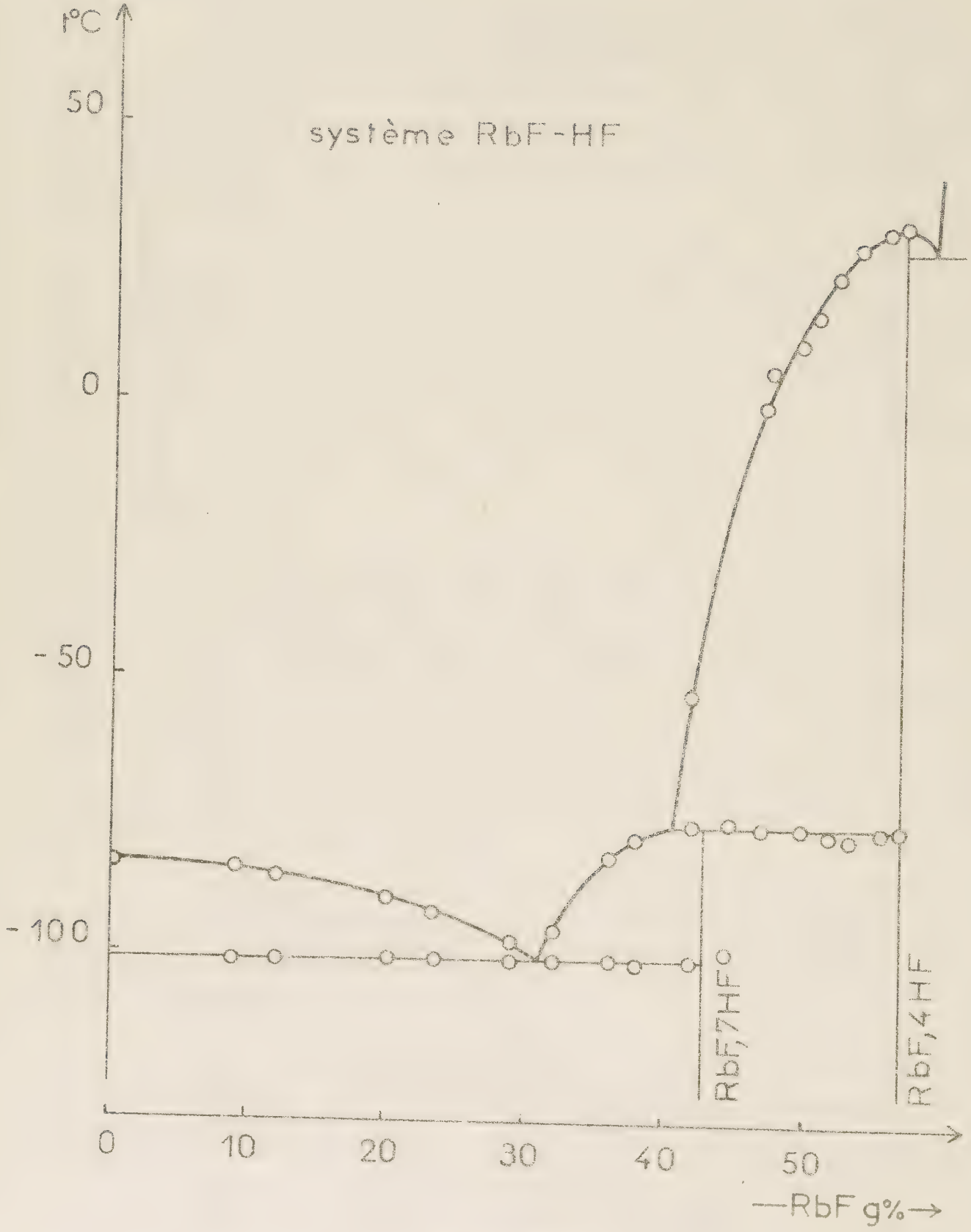
Les valeurs numériques sont présentées dans le tableau VII. Elles ont été regroupées en séries, chacune d'elles se rapportant à un domaine de concentration limité par deux des espèces chimiques mises en évidence.

* Aux faibles concentrations en sel (figure 21), on observe un palier d'eutexie à -101°C entre HF et l'heptafluorhydrate. La composition du point invariant est de 31 g de sel pour cent de solution.

$$HF + RbF,7HF \rightleftarrows \text{solution saturée} \quad (I)$$


°C
système RbF - HF
600
400
200
0
7HF
4HF
3HF
2HF
1,5HF
1HF
0
20
40
60
80
RbF g%

- Figure 20 -



- Figure 21 -

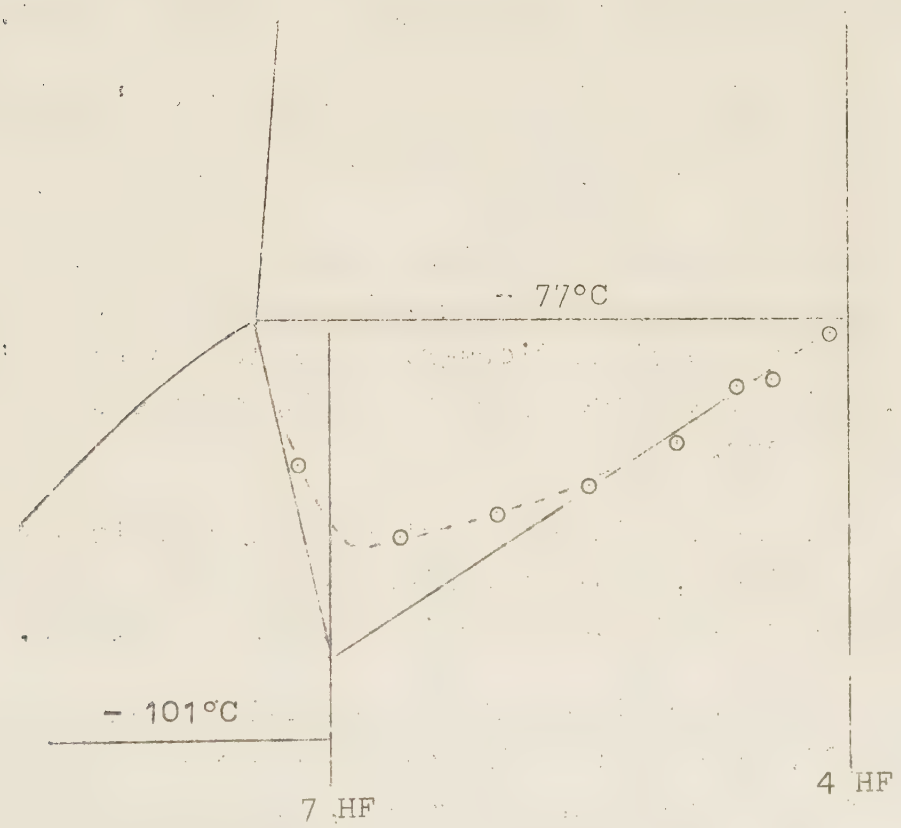
L'heptahydrate RbF,7HF se décompose à -77°C suivant la réaction péritectique :

$$RbF,7HF \rightleftarrows RbF,4HF + \text{liquide} \quad (II)$$

et le point invariant correspond à une teneur en sel de 40,5 g %.

La stoéchiométrie des fluorhydrates à 7 et 4 moles de solvant par mole de sel est confirmée par le diagramme de TAMMANN du palier péritectique de l'heptafluorhydrate (figure 22) ; le maximum de l'effet thermique se situe au voisinage de la composition de RbF,7HF, tandis que le phénomène disparaît pour des mélanges voisins de la stoéchiométrie de RbF,4HF. En outre, ce dernier présente une fusion congruente ce qui confirme sa composition et le palier d'eutexie à -101°C devient évanescent au-delà de RbF,7HF.

Diagramme de TAMMANN du palier péritectique - 77°C



- Figure 22 -

D'autres essais d'identification tels que coupe ternaire, dosage du composé qui précipite au cours d'un équilibre isotherme, se sont avérés impraticables. En effet, la tension de vapeur de la solution n'est pas négligeable et les prélèvements sont très délicats. La difficulté est encore accentuée par le fait que l'on travaille à basse température et les risques d'hydratation des prises d'essais sont très importants.

La courbe de liquidus monte très verticalement de -77 à +30,5°C, température de fusion du tétrafluorhydrate.

* A 26,5°C, apparaît le palier d'eutexie (figure 23)

$RbF,4HF + RbF,3HF \rightleftarrows$ solution saturée (III)

Le trifluorhydrate fond sans décomposition à 51°C.

* Dans le domaine compris entre RbF,3HF et RbF,2HF, plusieurs paliers se manifestent (série 3, tableau VII).

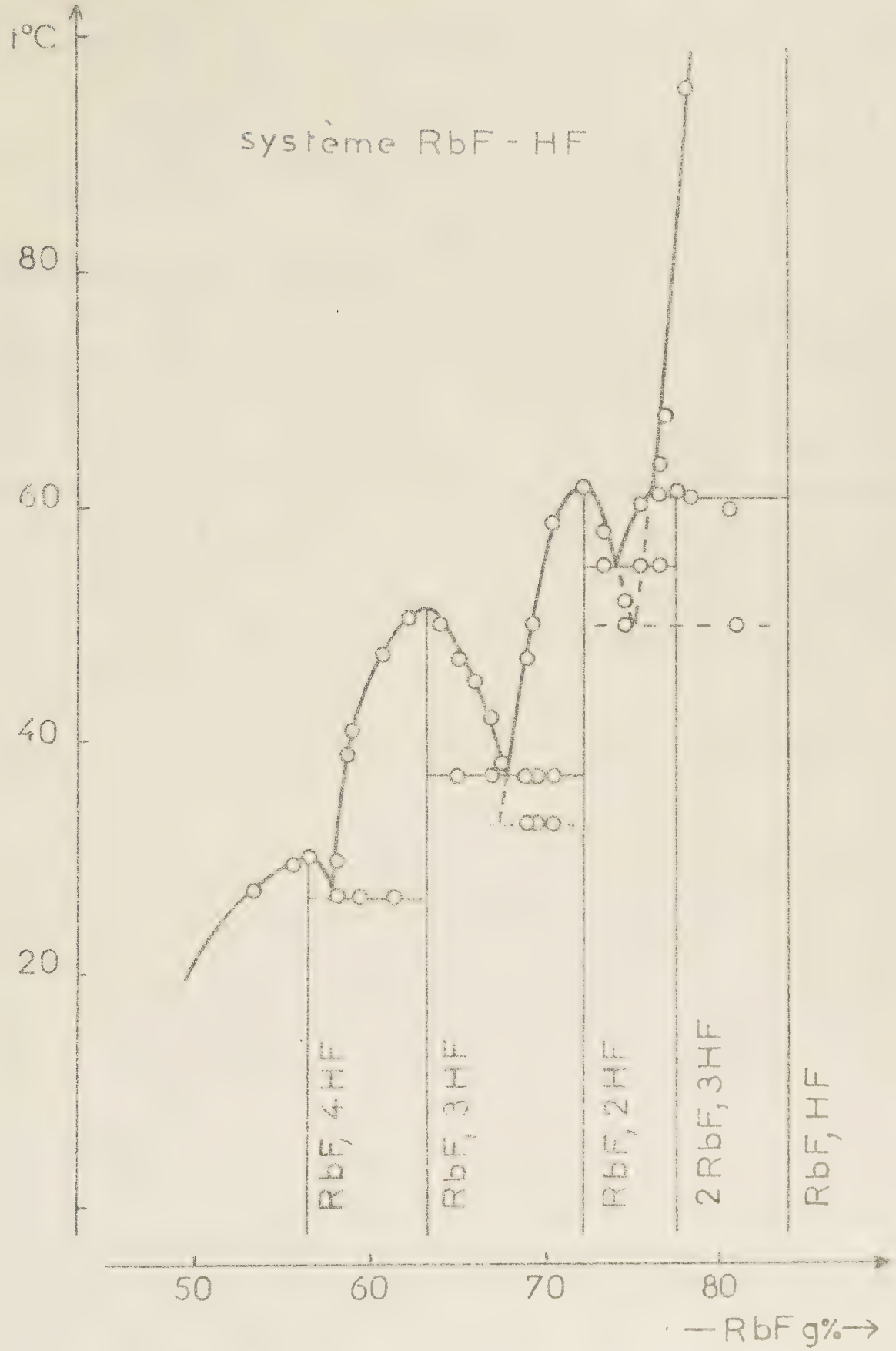
Le premier se situe à 37°C et traduit l'équilibre stable :

$RbF,3HF + RbF,2HF \rightleftarrows$ solution saturée (IV),

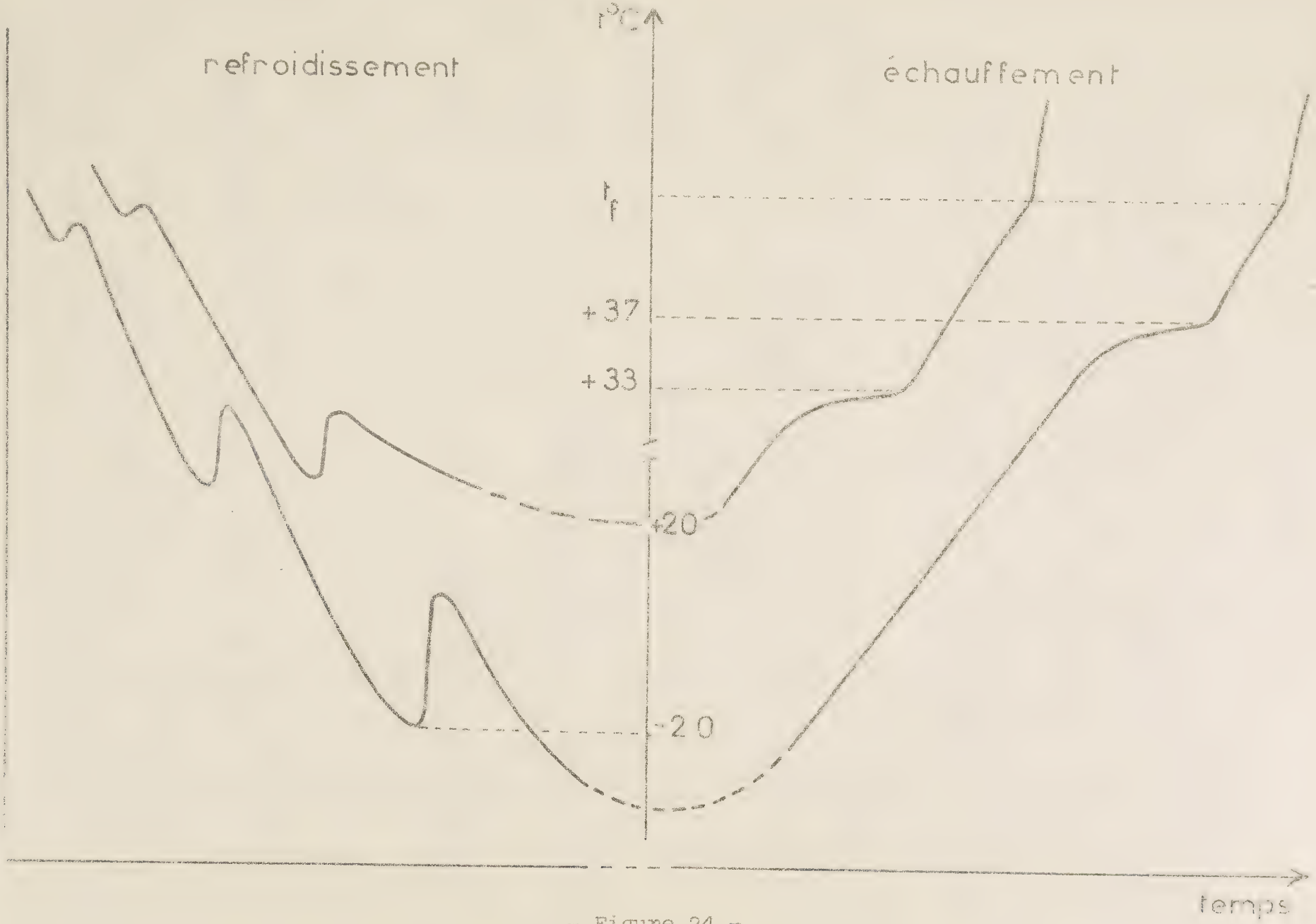
la composition eutectique étant de 68 % en poids de RbF. Pour certains mélanges, dans le domaine hypereutectique riche en RbF,2HF, il a été possible d'observer sur les courbes d'analyse thermique, suivant le mode opératoire adopté lors du refroidissement un accident à 33°C.

Si le refroidissement est lent et conduit jusqu'à la température ambiante, seul le palier bas à 33°C est mis en évidence à l'échauffement ainsi que la fusion stable du mélange.

Si le refroidissement est poursuivi beaucoup plus bas, jusqu'à -20°C, on note la présence de deux recalescences sur les courbes de refroidissement. Par contre, au réchauffement, un seul palier apparaît à 37°C et le point de fusion reste le même. La figure 24 donne un exemple des courbes observées.


t°C
système RbF - HF
80
60
40
20
RbF, 4 HF
RbF, 3 HF
RbF, 2 HF
2 RbF, 3 HF
RbF, HF
50
60
70
80
— RbF g% →

- Figure 23 -



- Figure 24 -

Interprétation des résultats

Le palier 37°C traduit de façon certaine l'eutexie stable entre RbF,3HF et RbF,2HF.

Trois hypothèses peuvent être formulées pour expliquer l'invariant métastable à 33°C.

a. allotropie du difluorhydrate (figure 25a)

Une telle interprétation est à rejeter. En effet, l'intensité des phénomènes thermiques du palier à 33°C augmente régulièrement quand on s'éloigne de la stoéchiométrie de RbF,2HF.

Ceci exclut donc un équilibre métastable entre une forme basse température du difluorhydrate et un liquide (traits pointillés) ou un équilibre stable entre cette forme basse température et RbF,3HF en phase solide (traits tiretés). De plus, dans ce dernier cas, cela impliquerait nécessairement la présence simultanée des deux paliers et la prolongation du palier inférieur jusqu'à la composition du trifluorhydrate.

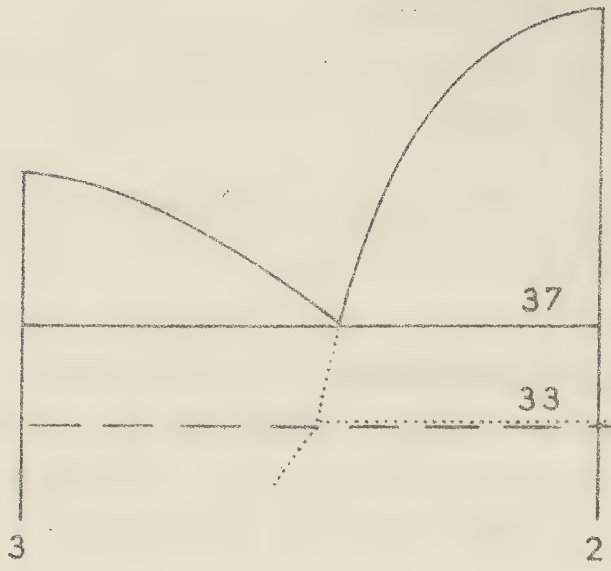
b. allotropie du trifluorhydrate donnant naissance à une variété monotropique (figure 25 b).

Deux faits expérimentaux conduisent à rejeter également cette hypothèse : d'une part, le palier basse température devrait être prolongé jusqu'à la composition de RbF,3HF, ce qui n'a jamais été observé malgré des traitements thermiques appropriés ; d'autre part, un mélange M de composition égale à 66 % en RbF est resté liquide au-dessous de 33°C et la température de cristallisation observée par une méthode de disparition de cristaux est voisine de 27°C.

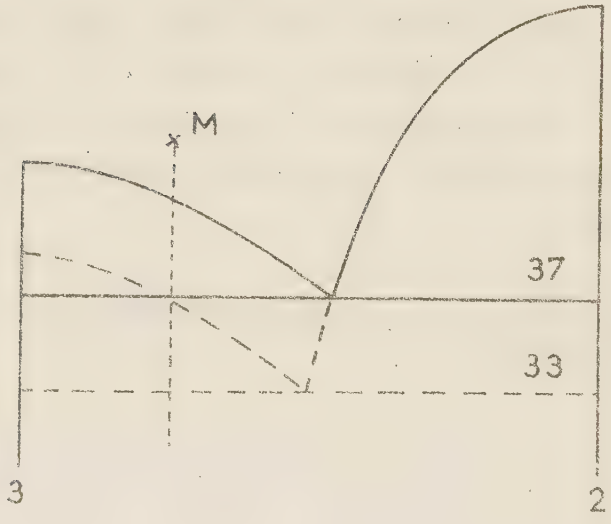
c. espèce chimique intermédiaire (figure 25c)

C'est la seule hypothèse qui soit cohérente avec tous les faits expérimentaux observés. Cependant, la stoéchiométrie n'a pas pu être déterminée mais, par analogie avec le binaire KF-HF, on peut penser qu'il s'agit du composé 2RbF,5HF.

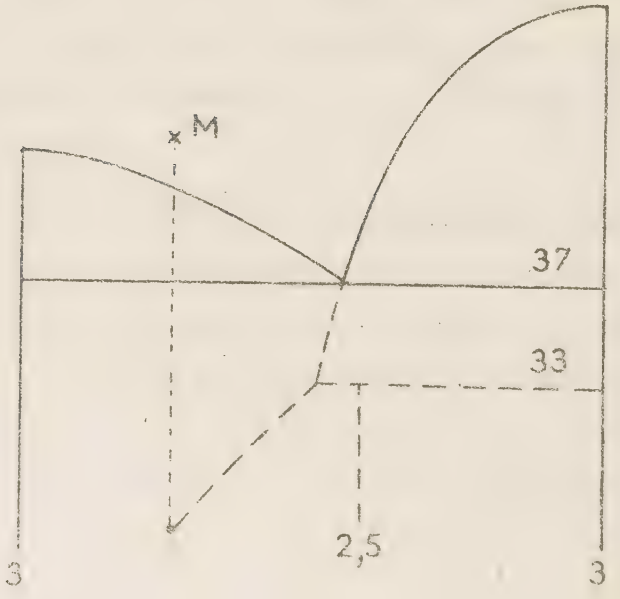
$$2RbF,5HF \rightleftarrows RbF,2HF + \text{liquide} \quad (V)$$



(a)



(b)



(c)

- Figure 25 -

* RbF,2HF fond sans se décomposer à 62°C. Au-delà de cette composition (figure 23), on note l'apparition d'un palier stable à 55°C qui correspond à l'équilibre :

$$RbF,2HF + 2RbF,3HF \rightleftarrows \text{solution saturée} \quad (VI)$$

Le composé 2RbF,3HF se décompose avant de fondre à 61,5°C suivant la réaction péritectique :

$$2RbF,3HF \rightleftarrows RbF,HF + \text{solution saturée} \quad (VII)$$

A ces deux paliers peut se substituer un troisième, à 50°C, que nous avons obtenu fortuitement sur deux mélanges (série 4, tableau VII). Nous n'avons pas pu trouver de traitements thermiques nous permettant de le faire apparaître à volonté dans ce domaine. Il s'agit probablement de l'équilibre eutectique métastable :

$$RbF,2HF + RbF,HF \rightleftarrows \text{solution saturée} \quad (VIII)$$

* Au-delà de la température péritectique, la courbe de liquidus est très abrupte. La température de fusion du monofluorhydrate a été trouvée à 216°C (figure 26). Ce point de fusion est remonté de 11°C par rapport aux valeurs bibliographiques (30)(50).

* A 176°C, nous observons la présence d'un palier de transition de RbF,HF

$$RbF,HF\alpha \rightleftarrows RbF,HF\beta \quad (IX)$$

Cette température est en bon accord avec celle déterminée par KRUW et Collaborateurs (50).

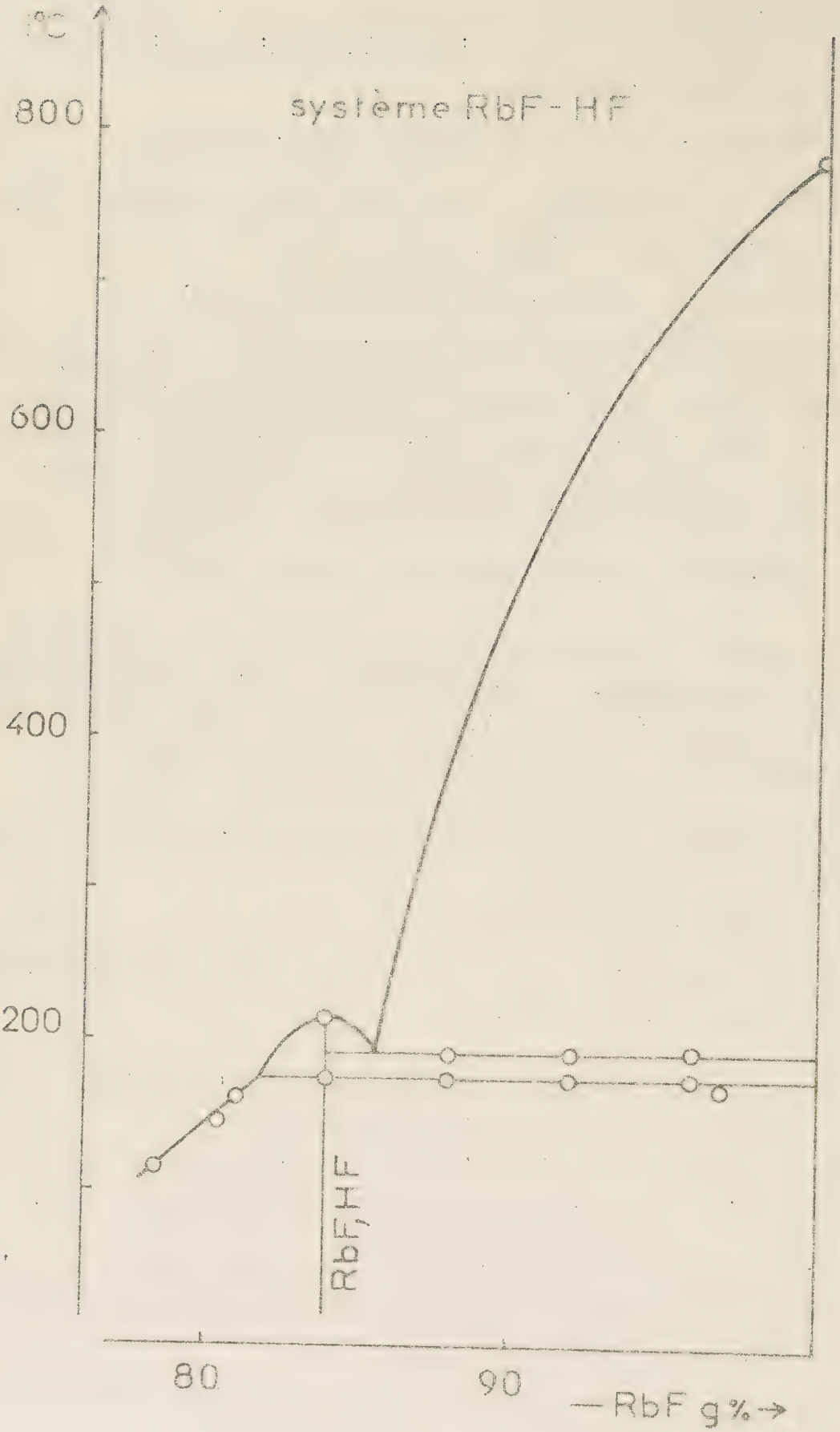
* Le palier d'eutexie correspondant à l'équilibre

$$RbF,HF\beta + RbF \rightleftarrows \text{solution saturée} \quad (X)$$

se situe à 191 $\pm$ 2°C. Ce palier s'étend jusqu'au sel ce qui semble indiquer qu'il n'y a pas d'autres composés plus riches en RbF.

L'examen des courbes d'analyse thermique montre que l'intensité du phénomène de transformation est bien supérieur à celui observé à l'eutexie (X), ce qui est assez inhabituel.

Le point de fusion du fluorure de rubidium, déterminé par VOUILLON (40) est de 790°C.



- Figure 26 -

Le tableau VIII rassemble les coordonnées des points remarquables du système.

Plusieurs mesures de solubilités effectuées entre 0 et 60°C sont en bon accord avec le liquidus tracé à partir des points de fusion obtenus par analyse thermique.

La solubilité de RbF dans HF à 20°C est de 51,3 g de sel pour 100 g de solution. Cette valeur est à rapprocher de celle trouvée par WEBB et PRIDEAUX qui donnent 52,4 g pour 100 g de solution à la même température. Le résultat de OPALOVSKY et FEDOTOVA (35) obtenu à 0°C dans le système RbF-HF-H_2O est beaucoup trop fort : 56,5 g pour 100 g de solution. Il est à noter la bonne concordance des résultats obtenus par mesures de tension de vapeur de la solution saturée : 46,5 % RbF à -3,5°C et 51,6 % en RbF à 21°C.

En conclusion, le diagramme des équilibres du système fluorure de rubidium - acide fluorhydrique a été tracé dans sa totalité. Il laisse apparaître un grand nombre d'espèces chimiques. Nous ne retrouvons pas les fluorhydrates 2RbF,9HF et 2RbF,7HF signalés par WEBB et PRIDEAUX. Par contre, une espèce basse température est mise en évidence RbF,7HF, ainsi qu'un autre fluorhydrate fractionnaire, 2RbF,3HF. Des mesures complémentaires sont nécessaires pour confirmer l'existence, à l'état instable, du composé 2RbF,5HF.

On remarquera que toutes les températures de fusion des différents fluorhydrates signalés dans la bibliographie ont été relevées de quelques degrés ; cela tient probablement à une plus grande pureté des produits, l'impureté majeure étant l'eau qu'il est toujours très difficile d'éviter et impossible d'éliminer après coup.

TABLEAU VII

SYSTEME RbF-HF

Résultats du diagramme thermique

(Série 1)

Composition RbF g %	Fusion °C	Eutexie (I) L ⇄ HF + 7	Péritexie (II) 7 ⇄ 4 + L	Méthode	Phases solides
0,0	- 83,7	- 101,0		A.T.	HF
9,0	- 84,0	- 101,0		"	"
12,0	- 86,0	- 101,0		"	"
20,0	- 89,5	- 101,5		"	"
23,5	- 92,0	- 100,5		"	"
29,0	- 97,5	- 101,0		"	"
32,0	- 95,5	- 100,5		"	RbF,7HF
36,0	- 82,0	- 100,5		"	"
38,0	- 79,0	- 101,5		"	"
41,8	- 52,5	- 101,0	- 76,5	"	RbF,4HF
44,5		- 99,5	- 76,0	"	"
47,0	- 1,0		- 77,0	"	"
47,2	+ 5,0			S	"
49,5	+ 10,0		- 77,0	A.T.	"
49,6	+ 12,0		- 77,0	"	"
50,5	+ 15,0			S	"
51,8	+ 21,5		- 78,0	A.T.	"
53,3	+ 27,0		- 79,0	"	"
54,5	+ 28,0		- 78,0	"	"
55,6	+ 29,5		- 78,0	"	"
56,6	+ 30,5		- 77,0	"	"

(Série 2)

Composition RbF g %	Fusion °C	Eutexie (III) 4 + 3 ⇄ L	Méthode	Phases solides
57,6	39,5	26,5	A. T.	RbF, 3HF
58,4	39,0		S	"
58,5	41,0	26,5	A. T.	"
60,5	47,5	26,5	"	"
62,0	50,5		S	"

(Série 3)

Composition RbF g %	Fusion °C	Equilibre V métastable 2,5 ⇄ 2 + L	Eutexie IV 2,3 ⇄ L	Méthode	Phases solides
63,5	50,0			A. T.	RbF, 3HF
65,0	47,0		37,0	"	"
65,3	43,7			S	"
65,4	46,1		35,5	A. T.	"
66,0	45,0		35,5	"	"
66,6	43,0		35,5	" "	"
67,0	42,5		37,0	"	"
67,4	38,0		37,0	S	"
67,4			36,8	A. T.	"
69,0	47,0	33,0	37,0	"	RbF, 2HF
69,3	50,0	33,0	37,0	"	"
69,7	52,8			S	"
70,3	59,0	32,5	37,0	A. T.	"
71,2	61,5		37,0	"	"

(Série 4)

Composition RbF g %	Fusion	Eutexie VI 2+1,5⇄ L	Eutexie VIII métastable 2+1 ⇄ L	Péritexie VII 1,5 ⇄ L + 1	Méthode	Phases solides
72,7	61,5				A.T.	RbF,2HF
73,3	58,0				S	"
74,0	57,0	55,0			A.T.	"
74,5	52,0		50,0		"	"
75,5	60,5	55,0			"	RbF,1,5HF
76,0	59,2				S	RbF,HFα
76,2	64,0	55,5		61,5	A.T.	"
77,0	68,5	55,0		61,5	"	"
77,5	96,0	55,5		61,5	"	"
78,4	117,0			61,5	"	"
80,3	146,5			56,5	"	"
80,3	154,0			60,0	"	"
81,0	162,0		50,0		"	"

(Série 5)

Composition RbF g %	Fusion	Transformation IX 1α ⇄ 1β	Eutexie X 1+0 ⇄ L	Méthode	Phases solides
84,0	216	177		A.T.	RbF,HFβ
88,0	?	176	191	"	RbF
92,0		176	193	"	"
96,2		176	192	"	"
96,8		174,5		"	"

TABLEAU VIII

Points caractéristiques du système RbF-HF

T°C	Phénomène	Phases solides	Composition liq. RbF g%	Bibliographie
- 83,7	Fusion	HF	31,0	83,4 (51)
-101,0	Eutexie	(HF (RbF,7HF		
- 77,0	Péritexie	(RbF,7HF (RbF,4HF	40,5	
+ 30,5	Fusion congruente	RbF,4HF		
+ 26,5	Eutexie	(RbF,4HF (RbF,3HF	57,5	
+ 51,0	Fusion congruente	RbF,3HF		+45°C (48,49)
+ 33,0	Equilibre métastable	(RbF,2HF (RbF,2,5HF ?	68,0	31°C
+ 37,0	Eutexie	(RbF,3 HF (RbF,2HF	68,2	
+ 62,0	Fusion congruente	RbF,2HF		51,7°C
+ 55,0	Eutexie	(RbF,2HF (2RbF,3HF	74,5	
+ 50,0	Eutexie métastable	(RbF,2HF (RbF,HF	75,5	
+ 61,5	Péritexie	(2RbF,3HF (RbF,HFα	76,2	
176	Transition	(RbF,HFα (RbF,HFβ	82,5	177 (50) 177 (30)
216	Fusion congruente	RbF,HFβ		
191	Eutexie	(RbF,HFβ (RbF	86,0	
790	Fusion	RbF		

LE SYSTEME BINAIRE ACIDE FLUORHYDRIQUE-FLUORURE DE CESIUM

Etude bibliographique

Le système a été tracé dans sa quasi-totalité par WINSOR et CADY (31). Nous ne l'avons pas repris. Quatre espèces toutes à fusion congruente se manifestent : CsF,6HF ; CsF,3HF ; CsF,2HF et CsF,HF. Le monofluorhydrate subirait une, voire deux transformations dans un domaine de température compris entre 34,4 et 58°C.

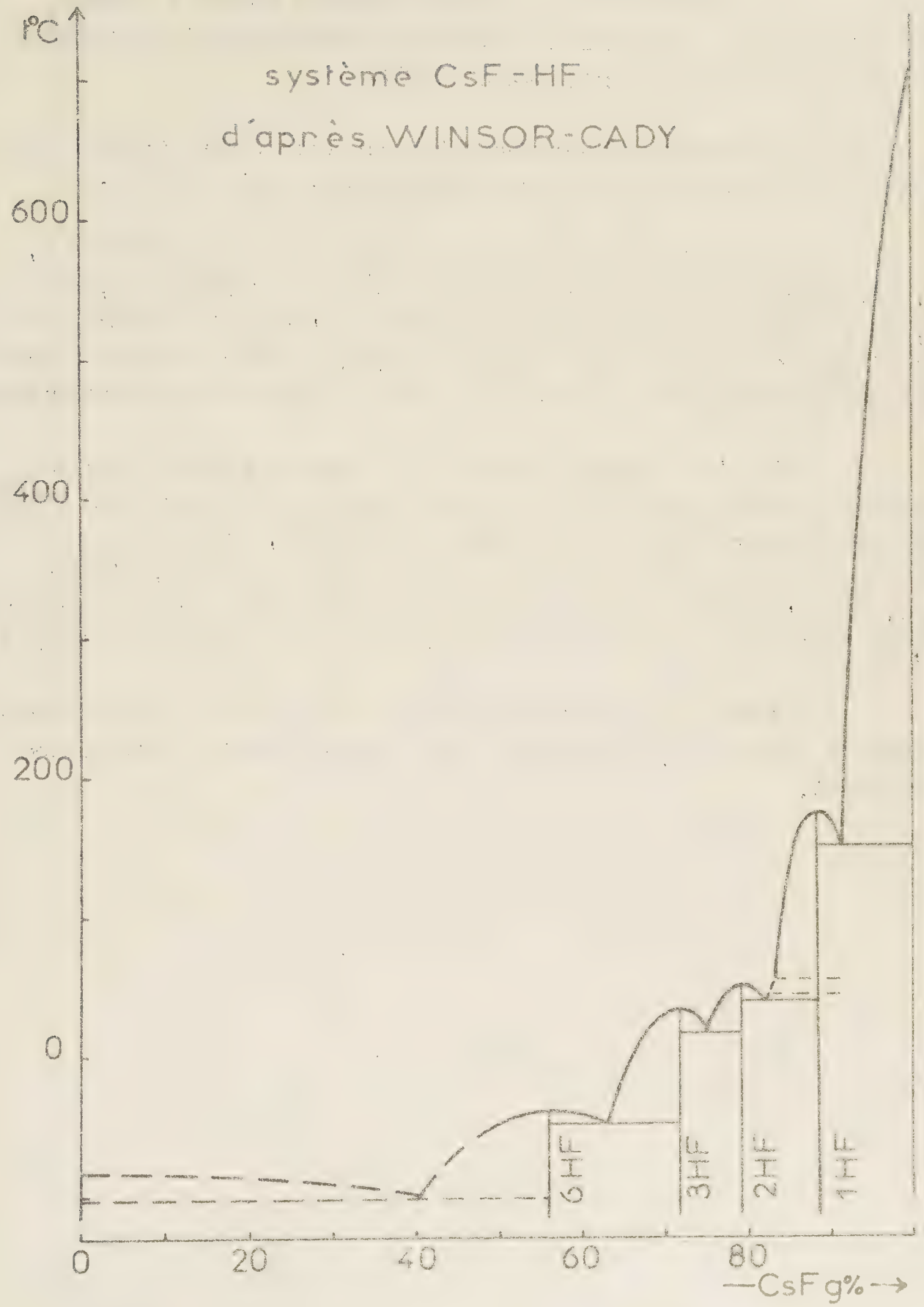
Le diagramme a été porté sur la figure 27 et les coordonnées des points particuliers du système sont rassemblés dans le tableau IX.

TABLEAU IX

Système CsF-HF (31)

Points caractéristiques

T°C	Equilibres ou phases	Phénomènes
- 49,5	CsF,6HF + CsF,3HF ⇄ liq.	Eutexie
- 42,3	CsF,6HF	Fusion
32,6	CsF,3HF	"
16,9	CsF,3HF + CsF,2HF ⇄ liq.	Eutexie
50,2	CsF,2HF	Fusion
38,3	CsF,2HF + CsF,HF ⇄ liq.	Eutexie
34,4 à 58	$\alpha \rightleftarrows \beta$ $\beta \rightleftarrows \gamma$	1 ou 2 transformations
176	CsF,HF	Fusion
150	CsF,HF + CsF ⇄ liq.	Eutexie
712	CsF	Fusion


°C
système CsF - HF
d'après WINSOR - CADY
600
400
200
0
6HF
3HF
2HF
1HF
0
20
40
60
80
—CsF g% →

- Figure 27 -

CONCLUSIONS

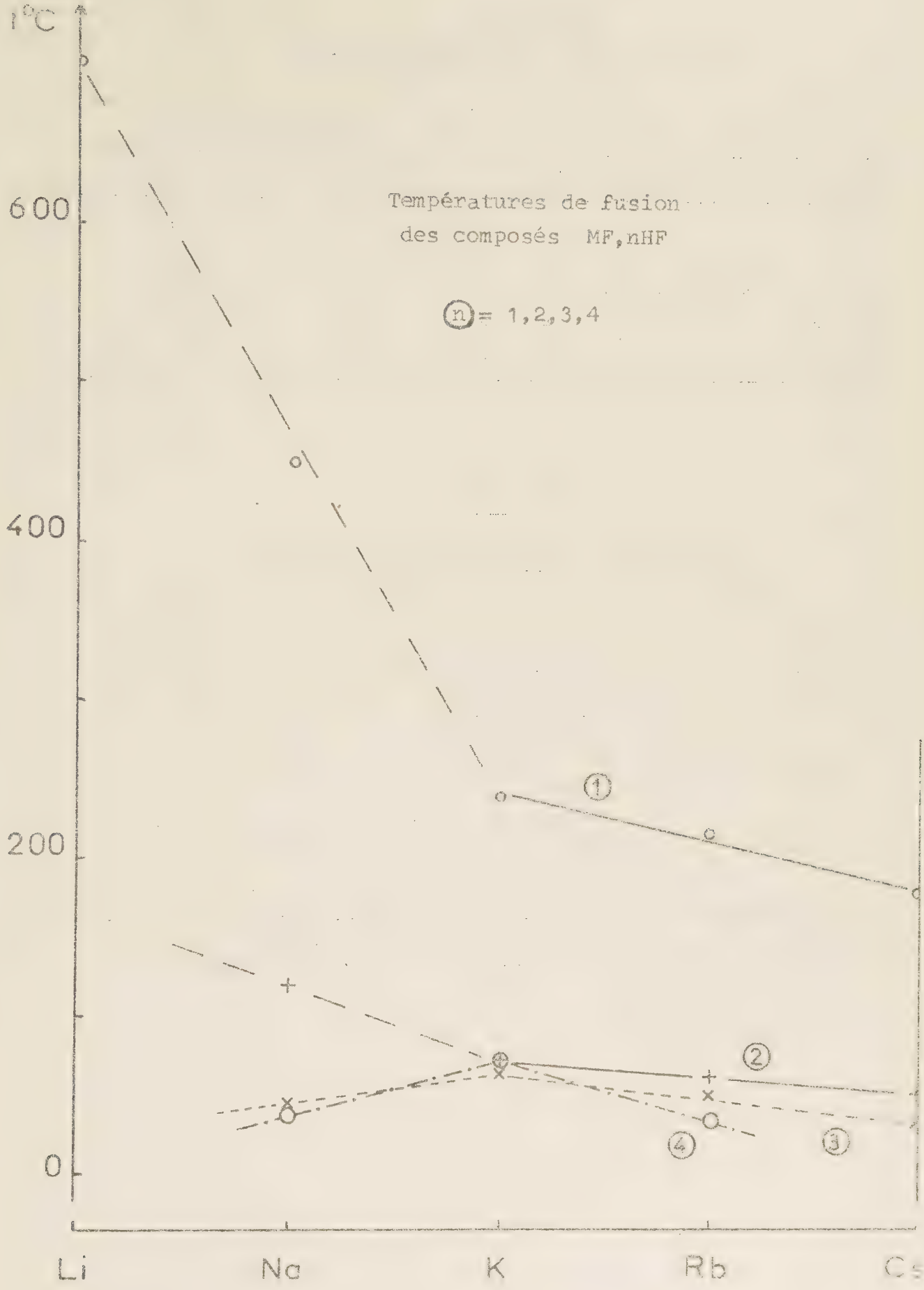
Dans l'ensemble des systèmes binaires MF-HF (M = métal alcalin), on peut constater une évolution régulière qui se traduit par les faits suivants (tableaux X et XI).

* Le nombre des espèces qui apparaissent dans chaque système va en augmentant du lithium au rubidium puis diminue.

* On remarquera une grande analogie dans les systèmes K, Rb, Cs. Quatre fluorhydrates leur sont communs : MF,4HF ; MF,3HF ; MF,2HF ; MF,HF, tous à fusion congruente, à l'exception de CsF,4HF qui n'apparaît pas dans les travaux de CADY. Il faut signaler également une transformation allotropique pour les trois monofluorhydrates.

* Si l'on compare les points de fusion observés pour les composés à fusion congruente et estimés pour les fluorhydrates subissant une décomposition péritectique, on constate, d'une part que le monofluorhydrate se détache nettement des autres espèces, d'autre part, que l'évolution des températures de fusion pour chaque composé Mf,nHF subit un changement très net au niveau du potassium (figure 28).

* Enfin, la solubilité du sel à 20°C augmente régulièrement depuis le lithium (7,4 molespour cent) jusqu'au césium (21,8 moles pour cent).


t°C
600
400
200
0
Températures de fusion
des composés MF,nHF
(n) = 1,2,3,4
①
②
③
④
Li
Na
K
Rb
Cs

- Figure 28 -

TABLEAU X

Stoechiométrie des composés MF,nHF

	n								Solubilité à 20°C	
M	7	6	4	3	2,5	2	1,5	1	molespour cent	g %
Li								+	7,4	9,5
Na			+	+		+		+	14,6	26,5
K			+	+	+	+		+	13,1	30,5
Rb	+		+	+	?	+	+	+	16,8	51,3
Cs		+		+		+	?	+	21,8	68

TABLEAU XI

Température de changement de phases

n	Li	Na	K	Rb	Cs
0	857	995	910	790	712
1	P 298 (F < 700)	P 380 (F < 450)	F 239	F 216	F 176
2	-	P 63,5 (F < 120)	F 71,7	F 62	F 50,2
3	-	P 44 (F < 47)	F 65,8	F 51	F 32,6
4	-	F 40	F 12	F 30,5	-

P = péritexie

F = fusion

C H A P I T R E IV

LE SYSTEME TERNAIRE

EAU - ACIDE FLUORHYDRIQUE - FLUORURE DE RUBIDIUM

ISOTHERME 10°C

Le seul travail antérieur est dû à OPALOVSKY et FEDOTOVA (35). L'isotherme 0°C, établie par ces auteurs, présente certaines lacunes : la zone de cristallisation du fluorhydrate 2RbF,7HF est mal définie et les droites de conjugaison convergent très mal ; de plus, les intersections entre les différentes nappes de liquidus semblent présenter des anomalies.

L'appareil utilisé a été précédemment décrit. Après la préparation du mélange dans la bombe de solubilité, nous faisons subir à l'échantillon une trempe prolongée afin de réaliser une cristallisation complète. L'équilibre est obtenu en maintenant le mélange à +10°C pendant deux jours sous agitation. Les phases sont ensuite séparées et analysées.

La composition d'un mélange est exprimée en pourcentages pondéraux en HF et RbF. Le repère est un triangle rectangle isocèle ; le sommet de l'angle droit correspond à l'eau pure.

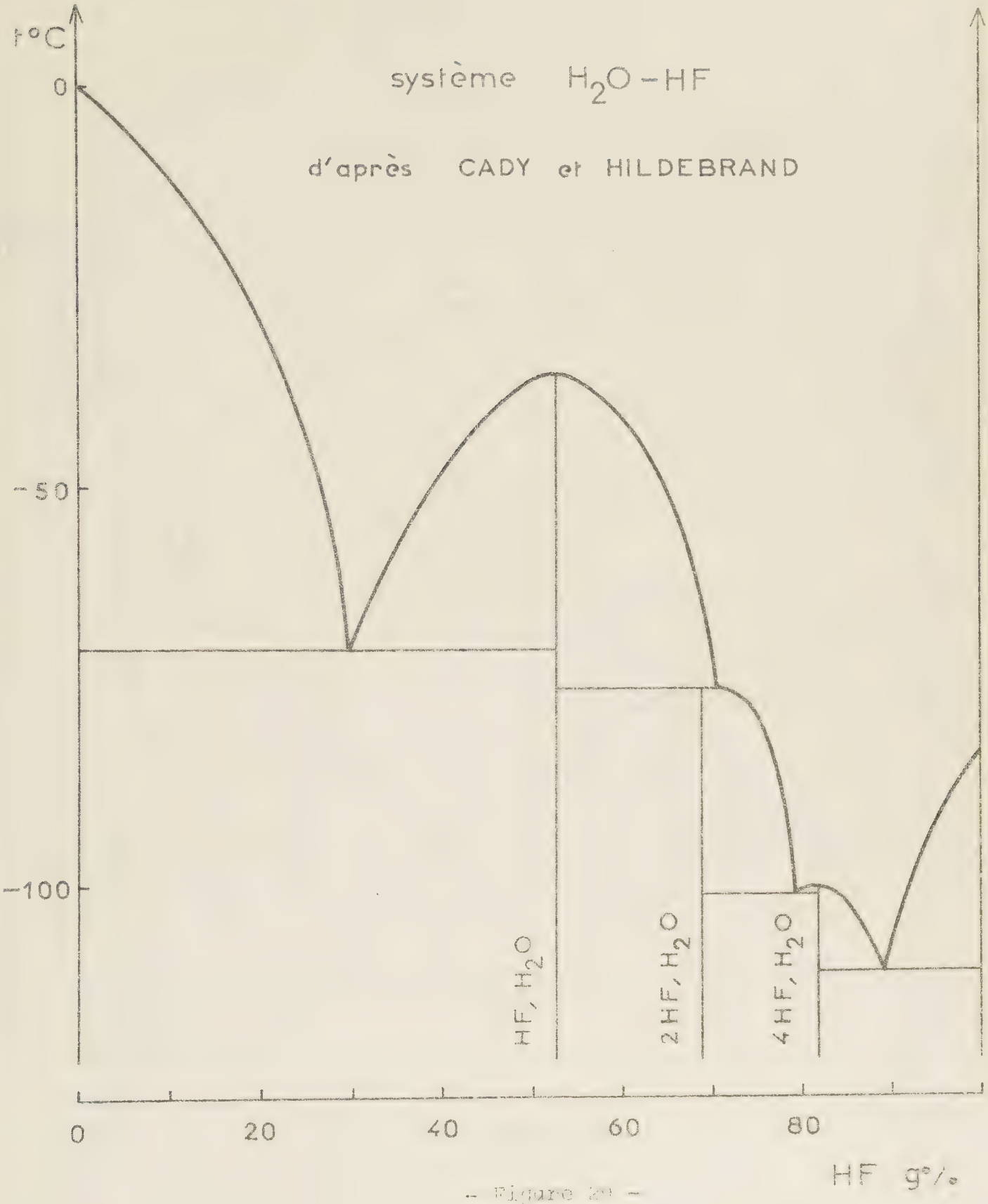
Le ternaire s'appuie sur trois systèmes binaires :

- eau-acide fluorhydrique dont le diagramme a été établi par CADY et HILDEBRAND (36) (figure 29) ;
- eau-fluorure de rubidium : ce système a été étudié au laboratoire par VOUILLON (37). Il est représenté sur la figure 30 ;
- acide fluorhydrique - fluorure de rubidium présenté précédemment, figure 20).

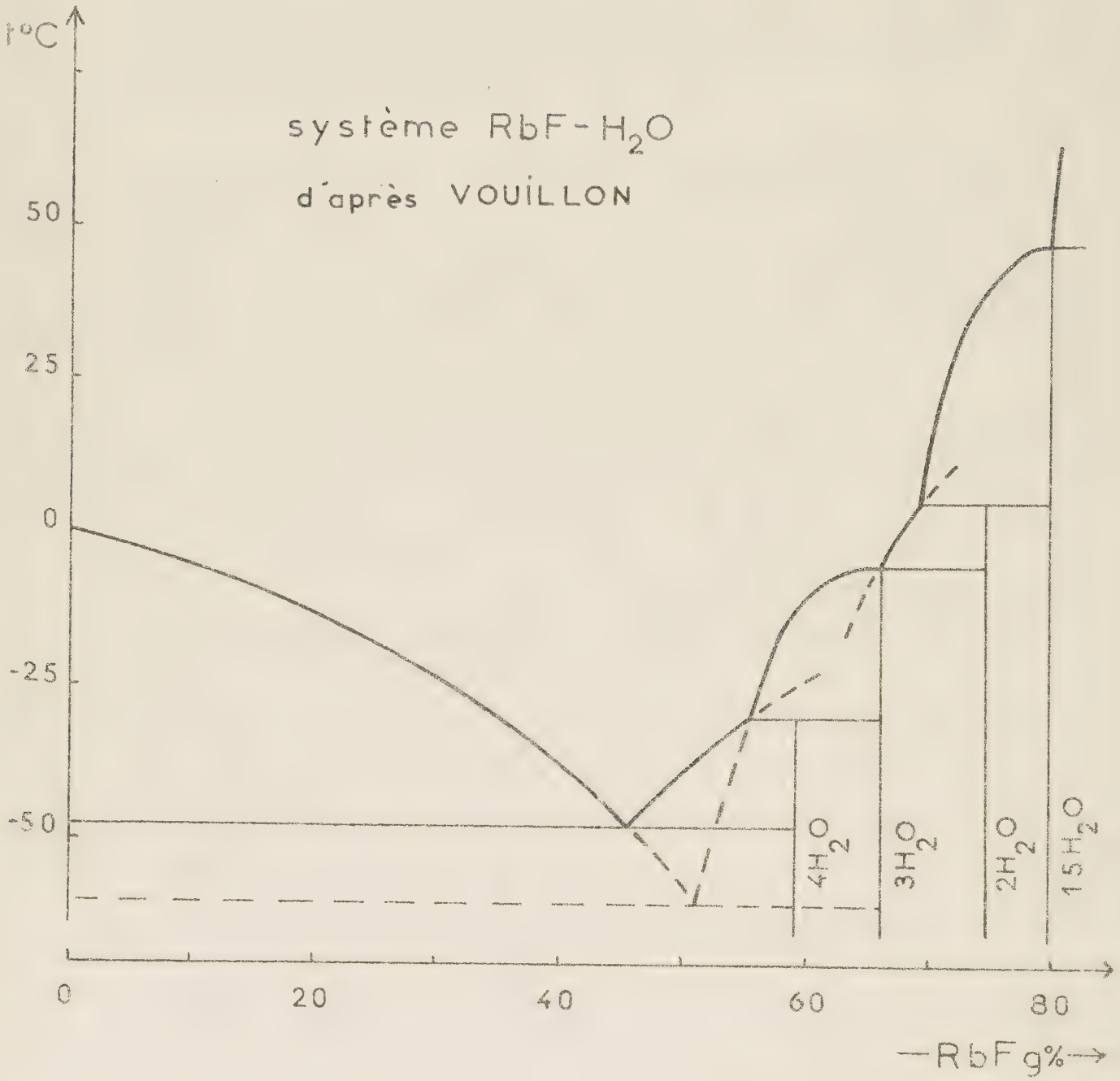
L'isotherme +10°C du ternaire est représentée dans la figure 31.

Cinq phases solides sont obtenues : $2RbF,3H_2O$; RbF,HF ; RbF,2HF ; RbF,3HF ; RbF,4HF.

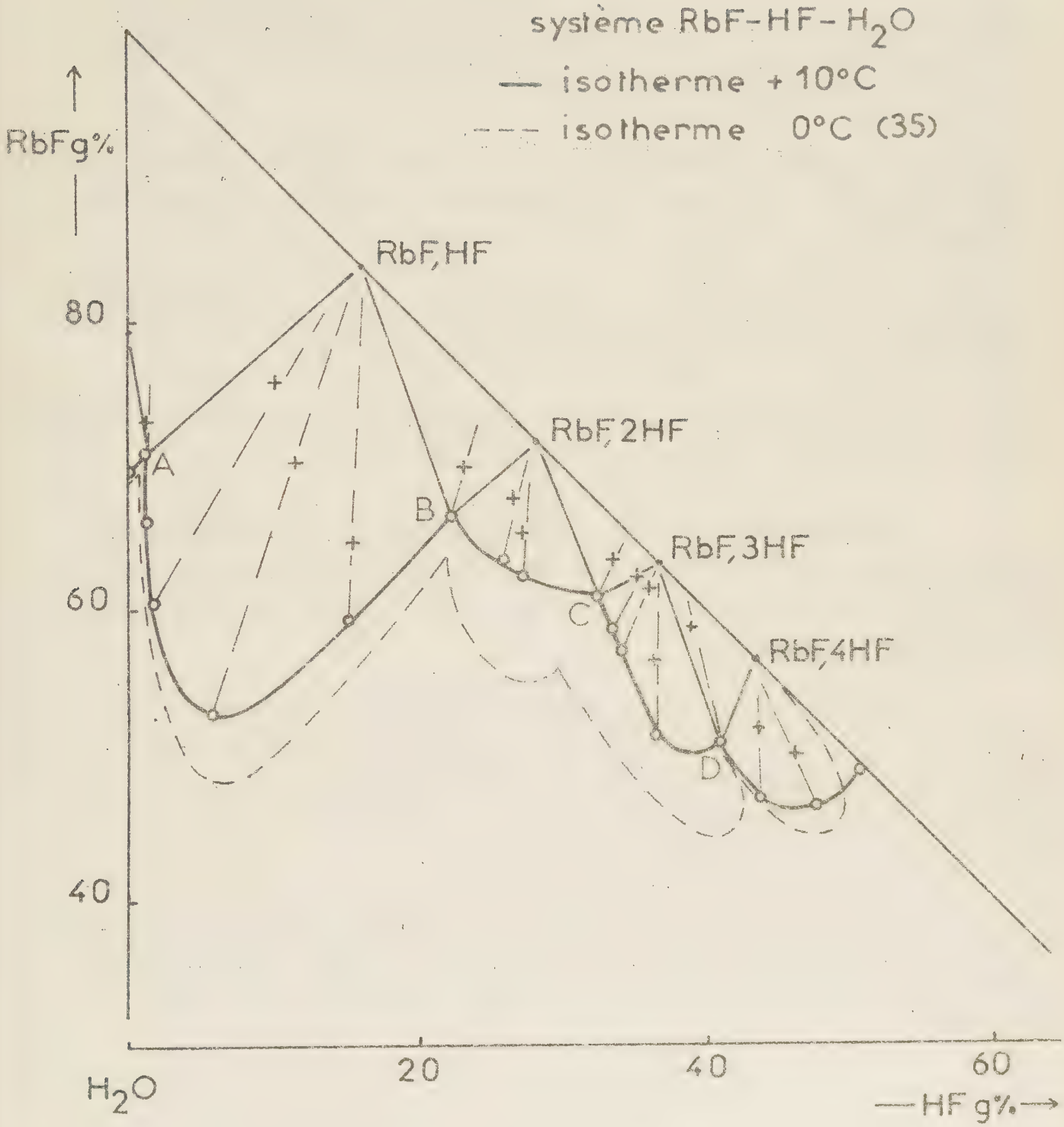
L'isotherme présente cinq branches :


t°C
0
-50
-100
système H_2O - HF
d'après CADY et HILDEBRAND
HF, H_2O
2HF, H_2O
4HF, H_2O
0
20
40
60
80
HF g°/o

- Figure 20 -


t°C
système RbF - H_2O
d'après VOUILLON
50
25
0
-25
-50
$4H_2O$
$3H_2O$
$2H_2O$
$15H_2O$
0
20
40
60
80
— RbF g% →

- Figure 30 -


système RbF-HF-H2O
— isotherme + 10°C
--- isotherme 0°C (35)
RbF g%
80
60
40
RbF,HF
RbF,2HF
RbF,3HF
RbF,4HF
A
B
C
D
H2O
20
40
60
HF g%

- Figure 31 -

- la branche FA, très courte, le long de laquelle se dépose l'hydrate $2RbF,3H_2O$. Le point invariant A correspond à l'équilibre :

  Liq. ⇄ $2RbF,3H_2O$ + RbF,HF

  Sa composition est : 1,1 g % HF ; 70,8 % RbF.

- Entre A et B s'étend le domaine relativement important de cristallisation du monofluorhydrate de fluorure de rubidium. La solution B est en équilibre avec RbF,HF et RbF,2HF.

- Le domaine de RbF,2HF est limité par la courbe BC. En C, nous sommes en présence de l'équilibre invariant entre le liquide , RbF,2HF et RbF,3HF.

- Le long de CD cristallise le trifluorhydrate. En D, il est en équilibre avec la solution saturée et RbF,4HF.

- Enfin, DE délimite le domaine de cristallisation du tétrafluorhydrate que nous retrouvons d'une manière bien définie.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau XII et les compositions des solutions invariantes sont rappelées dans le tableau XIII. Dans les deux cas les compositions sont données en pourcentages pondéraux.

La convergence des lignes de conjugaison vers le sel de formule RbF,4HF confirme l'existence de cette espèce chimique. Le domaine du fluorhydrate 2RbF,7HF de OPALOVSKY et FEDOTOVA n'est pas retrouvé et il semble bien que cette zone de cristallisation corresponde en fait au tétrafluorhydrate.

Il est à noter l'importance du domaine de cristallisation du monofluorhydrate aux dépens de celui de l'hydrate quand celui-ci existe. Ceci se retrouve dans les systèmes ternaires MF-HF-H_2O (38 à 43).

TABLEAU XII

SYSTEME TERNAIRE RbF-HF-H_2O

ISOTHERME 10°C

Solution g pour cent HF	Solution g pour cent RbF	Reste g pour cent HF	Reste g pour cent RbF	Phases solides
0,0	69,8	--	-	$2RbF,3H_2O$ (37)
1,1	70,8	1,0	73,0	$2RbF,3H_2O$ + RbF,HF
1,5	60,5	10,0	76,0	RbF,HF
5,4	52,8	11,5	70,6	"
15,5	59,5	15,7	64,6	"
22,2	66,6	23,2	69,8	RbF,HF + RbF,2HF
25,4	63,6	26,6	68,0	RbF,2HF
26,7	62,8	27,2	65,4	"
32,4	61,2	33,6	63,7	RbF,2HF + RbF,3HF
33,6	59,0	35,0	62,8	RbF,3HF
34,0	57,2	35,9	61,6	"
36,6	51,4	36,0	56,5	"
40,8	51,1	39,0	58,8	RbF,3HF + RbF,4HF
43,9	47,9	43,7	52,2	RbF,4HF
47,6	46,6	46,0	50,4	"
51,0	49,0	-	--	"

TABLEAU XIII

Composition des invariants

Isotherme 10°C du système RbF-HF-H_2O

Solution pourcentage pondéral		Point représentatif	Phases solides en équilibre
1,1	HF	A	$2RbF,3H_2O$ + RbF,HF
70,8	RbF		
22,2	HF	B	RbF,HF + RbF,2HF
66,6	RbF		
32,4	HF	C	RbF,2HF + RbF,3HF
61,2	RbF		
40,8	HF	D	RbF,3HF + RbF,4HF
51,1	RbF		

C H A P I T R E V

EXPLOITATION THERMODYNAMIQUE DES RESULTATS

MESURE DES TENSIONS DE VAPEUR

Notations

C_i	constituant i de la phase liquide
C_r	constituant r de la phase solide
γ_i^l	facteur d'activité du constituant i dans la phase liquide
γ_i^s	facteur d'activité du constituant i dans la phase solide
$h_i^{+\alpha}$	enthalpie molaire du constituant i dans la phase α pris dans l'état de référence
ΔH_i^+	enthalpie molaire de changement de phase (suivant les cas, de fusion ou de vaporisation) du constituant i pris dans l'état de référence
$h_i^{-\alpha}$	enthalpie molaire partielle du constituant i dans la phase α
$\bar{\Delta H}_i$	enthalpie molaire partielle du constituant i au cours du changement de phase
$v_i^{+\alpha}$	volume molaire du constituant i dans la phase α pris dans l'état de référence
Δv_i^+	variation, au cours du changement de phase du volume molaire du constituant i pris dans l'état de référence
$v_i^{-\alpha}$	volume molaire partiel du constituant i dans la phase α
$\bar{\Delta v}_i$	variation du volume molaire partiel du constituant i au cours du changement de phase
μ_i^α	potentiel chimique molaire du constituant i dans la phase α
ν_i	coefficient stoechiométrique du constituant C_i dans une réaction
ν_r	coefficient stoechiométrique du constituant C_r
x	fraction molaire globale du sel dans un mélange
x_i	fraction molaire du constituant i
$a_i(xT)$	activité du constituant i dans la phase considérée pour un mélange de composition globale en sel x et à la température T
φ	force ionique du milieu
P_1	pression partielle du monomère
P_6	pression partielle de l'hexamère
K_r^l	constante d'équilibre $6HF \rightleftarrows (HF)_6$ dans le liquide
K_1^n	constante d'équilibre $nHF \rightleftarrows (HF)_n$ dans la vapeur
K_n	constante d'équilibre $F^- + nHF \rightleftarrows F(HF)_n$ dans le liquide
y	nombre de moles de $(HF)_6$ dans le liquide

A partir des mesures expérimentales de solubilité, une équation des liquidus des différentes phases qui se manifestent dans les binaires peut être obtenue. Elle permet :

- de calculer des grandeurs thermodynamiques caractéristiques du système considéré :
  - enthalpie de changement de phase,
  - températures de fusion congruente,
  - péritexies,
  - eutexies,
- de définir certaines propriétés particulières des phases
  - stoechiométrie des solides,
  - régularité des solutions,
  - possibilité de solvatation,
- de déduire des modèles cohérents avec les résultats et cela constitue une première étape dans la recherche et l'identification des constituants du système
- d'extrapoler les courbes dans des domaines de température, de pression inaccessibles à la mesure directe
- enfin, de permettre le calcul approximatif des équilibres de systèmes plus complexes, ce qui permet d'orienter et de simplifier l'étude expérimentale ultérieure.

L'étude du liquidus fait intervenir des coefficients d'activité moyens des ions qu'il est possible d'obtenir à partir du coefficient d'activité du solvant par application de la relation de GIBBS-DUHEM. C'est pourquoi, une étude préalable de la tension de vapeur du solvant dans des solutions contenant RbF a été nécessaire.

Ces mesures permettent, en principe, d'obtenir le coefficient d'activité du solvant ainsi que l'enthalpie molaire partielle de vaporisation. Elles mettent l'accent sur une différence essentielle entre l'eau et l'acide fluorhydrique : HF présente, dans la phase gazeuse, un degré d'association important qui rend très difficile le calcul des propriétés thermodynamiques de ses solutions et l'interprétation des phénomènes.

A - TENSION DE VAPEUR DES SOLUTIONS AQUEUSES

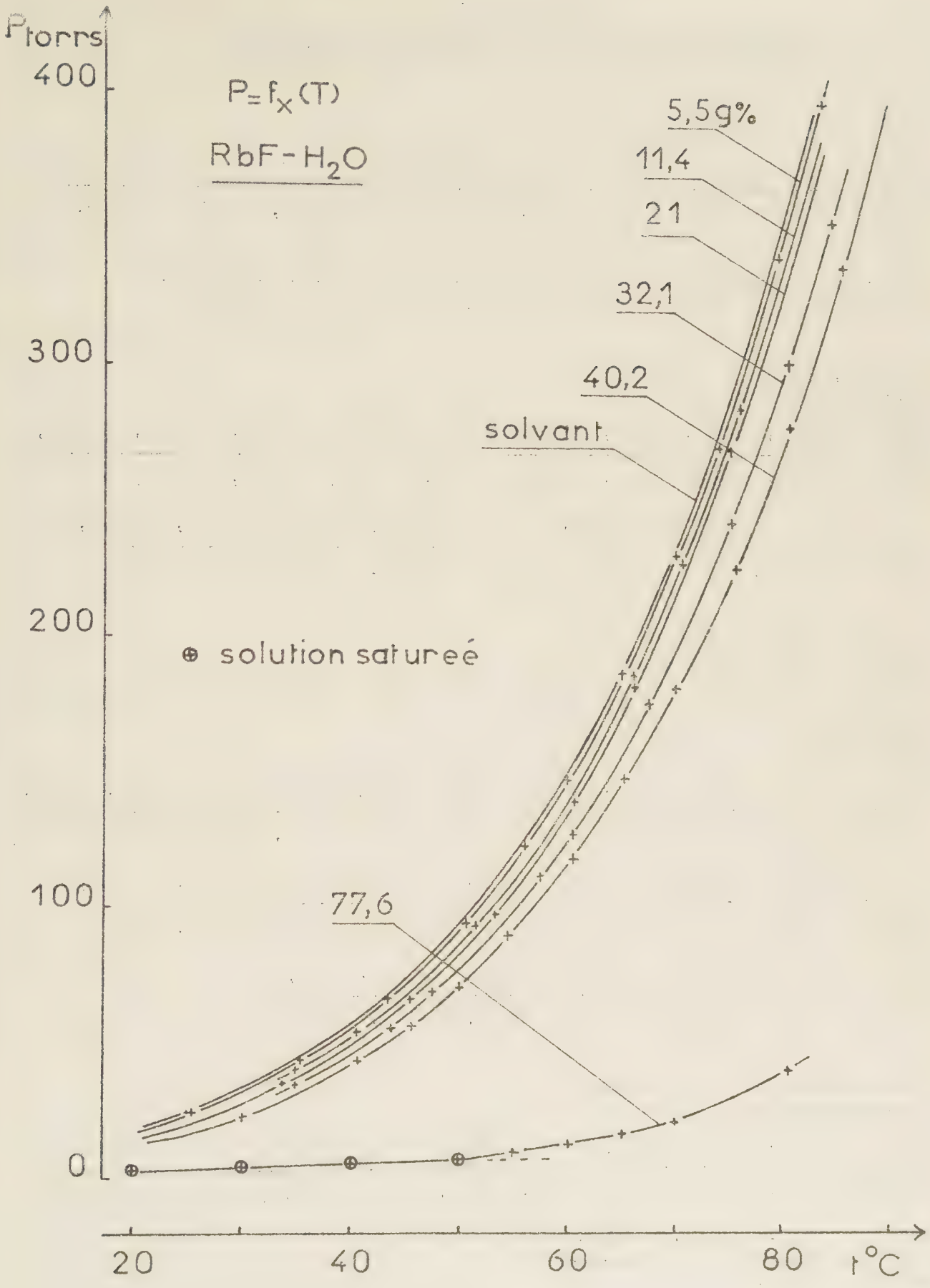
1°) - Résultats expérimentaux

Les mesures ont été faites entre 25 et 95°C, domaine de température qui recouvre la zone de cristallisation de $2RbF,3H_2O$ (figure 30) pour laquelle les calculs ont été effectués. Le dispositif expérimental a été décrit précédemment.

Les résultats $P = f_x(T)$ sont donnés dans le tableau XIV et représentés dans la figure 32.

La première courbe (tension de vapeur la plus élevée) correspond à l'eau pure et traduit les valeurs extraites du Handbook of Chemistry & Physics (55). Les cinq courbes suivantes donnent les tensions de vapeur des solutions diluées et la sixième, celle de la solution saturée. Elle correspond à une composition globale de 77,6 g pour cent en RbF.

La courbe $P = f_T(x)$ déduite de la précédente (figure 33) montre l'abaissement de la pression du solvant en fonction de la concentration du soluté. Dans la partie droite de la figure, un éclaté donne l'aspect du diagramme au voisinage de la solution saturée.


Ptorrs
400
300
200
100
0
P=f_x(T)
RbF-H2O
5,5g%
11,4
21
32,1
40,2
solvant
solution saturée
77,6
20
40
60
80
t°C

- Figure 32 -

TABLEAU XIV

Tensions de vapeur des solutions aqueuses

x = 0

T°C	20	25	30	35	40	45	50	55	60
PmmHg	17,5	23,7	31,8	42,2	55,3	71,9	92,5	118,0	149,4
T°C	65	70	75	80	85	90	95		
PmmHg	187,5	233,7	289,1	355,1	433,6	525,7	633,9		

x = 0,009081 g = 5,5 %

T°C	25,7	35,3	43,5	50,6	56,0	59,8	65,2	70,0	74,1
PmmHg	24,6	42,9	66,1	94,3	122,4	146,6	186,6	230,3	270,0
T°C	75,4	79,5	79,7	83,4	83,4	83,5	86,0	86,1	
PmmHg	289,6	339,6	339,9	396,3	396,5	395,6	442,4	442,3	
T°C	86,2	91,0	91,0						
PmmHg	442,5	533,3	533,5						

x = 0,02166 g = 11,4 %

T°C	25,4	25,5	29,8	29,7	35,2	40,4	40,4	45,5	51,1	57,1
PmmHg	23,7	23,7	30,6	30,6	41,1	54,6	54,7	70,0	92,5	125,6
T°C	57,2	60,5	60,4	66,1	70,6	75,6	75,9	75,6		
PmmHg	125,5	145,5	145,6	187,3	228,9	284,4	284,4	284,2		
T°C	80,7	80,7	85,6	90,5	90,5	95,7				
PmmHg	347,5	347,5	423,0	509,9	509,7	620,6				

x = 0,04381 g = 21 %

T°C	32,4	33,8	34,5	38,7	45,2	53,3	60,6	67,0	74,8
PmmHg	30,3	36,2	37,7	47,6	66,5	98,6	139,4	184,4	251,6
T°C	81,1	90,5	92,8						
PmmHg	333,3	476,8	515,7						

x = 0,0755 g = 32,1 %

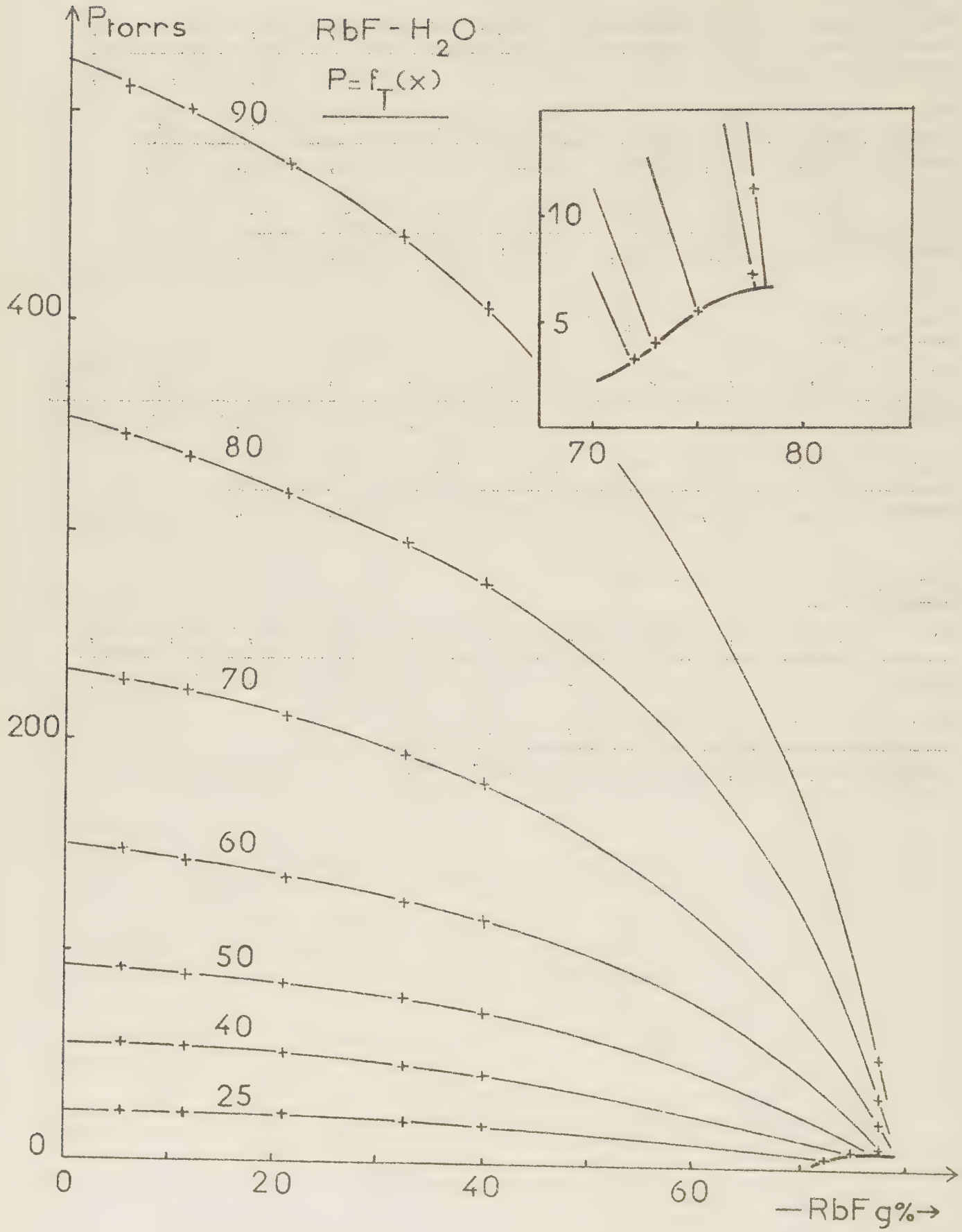
T°C	29,6	35,0	38,9	43,7	43,6	43,8	47,7	50,9	51,0	54,5
PmmHg	25,7	34,7	43,0	55,6	55,4	55,3	68,7	80,0	80,2	95,1
T°C	57,6	60,4	60,7	64,6	67,8	71,0	75,2	75,4		
PmmHg	110,6	126,7	127,4	152,6	175,7	203,8	242,2	242,1		
T°C	80,6	84,4	84,5	84,4	84,4	88,1	92,4			
PmmHg	301,3	352,7	353,3	353,1	353,1	412,0	482,0			

x = 0,1039 g = 40,2 %

T°C	30,0	35,7	40,7	45,6	50,0	49,8	54,8	60,5	65,2	65,2
PmmHg	24,0	32,3	43,7	56,0	70,9	70,8	89,7	118,2	147,2	147,0
T°C	70,1	75,5	80,5	85,4	90,7	93,1	96,5			
PmmHg	181,3	225,2	278,0	337,5	418,2	463,3	517,5			

x = 0,3735 g = 77,6 %

T°C	21,3	25,8	30,5	35,7	40,3	45,6	49,8	55,2	60,0	65,2
PmmHg	2,9	3,5	4,1	4,8	5,4	5,6	6,9	9,5	11,9	15,6
T°C	70,1	75,4	80,5	85,3	90,8	95,8				
PmmHg	20,2	25,5	32,0	39,8	50,1	62,0				


P torrs
RbF - H2O
P = fT(x)
90
80
70
60
50
40
25
400
200
0
10
5
70
80
0
20
40
60
— RbF g% →

- Figure 33 -

2°) - Calcul des courbes

L'eau peut être considérée comme un solvant non associé en phase gazeuse et peu associé dans le liquide. Si on néglige, en première approximation, les phénomènes de solvatation, les équations des courbes d'équilibre prennent une forme très simple.

L'égalité des potentiels chimiques $\mu^l_{H_2O} = \mu^g_{H_2O}$ entraîne, pour un déplacement de l'équilibre entre liquide et vapeur :

$$d\mu^l_{H_2O} = d^g_{H_2O}$$

où les exposants l et g sont relatifs aux phases considérées.

En développant, on obtient l'une ou l'autre des expressions :

[1] $$\frac{\Delta v^+_{H_2O}}{T}\,dp - \frac{\Delta H^+_{H_2O}}{T^2}\,dT + R\,d\mathrm{Ln}a_{H_2O} = 0$$

[2] $$\frac{\bar{\Delta}v_{H_2O}}{T}\,dp - \frac{\bar{\Delta}H_{H_2O}}{T^2}\,dT + \frac{R\partial \mathrm{Ln}a_{H_2O}}{\partial x}\,dx = 0$$

suivant que l'on considère les grandeurs molaires partielles du solvant $\bar{\Delta}v_{H_2O}$, $\bar{\Delta}H_{H_2O}$ ou les grandeurs molaires du solvant dans un état de référence $\Delta v^+_{H_2O}$, $\Delta H^+_{H_2O}$.

Ces relations seront exploitées en imposant à l'une des variables (température ou composition) des conditions particulières.

* Mesures à composition constante

Aux pressions considérées dans ce travail, la vapeur peut être assimiée à un gaz parfait :

$$\bar{\Delta}v_{H_2O} \simeq \bar{v}^g_{H_2O} = \frac{RT}{P}$$

on en déduit :

[3] $$\mathrm{Ln}\,\frac{P}{P_o} = \int_{T_o}^{T} \frac{\bar{\Delta}H_{H_2O}}{RT^2}\,dT$$

Les courbes $LnP = f_x(\frac{1}{T})$ tracées pour différentes valeurs de la fraction molaire globale du sel dans le mélange forment un réseau de droites (figure 34).

Une étude attentive des résultats expérimentaux montre qu'en réalité, pour chaque composition, les points semblent se placer sur deux demi-droites se coupant à une température θ, comprise entre 59 et 61°C. Les équations de ces droites s'expriment :

$$\text{pour } T < \theta \qquad LnP = \frac{c_1}{T} + d_1$$

$$\text{pour } T > \theta \qquad LnP = \frac{c_2}{T} + d_2$$

Les valeurs numériques des coefficients c_1, d_1, c_2, d_2 sont données dans le tableau XV.

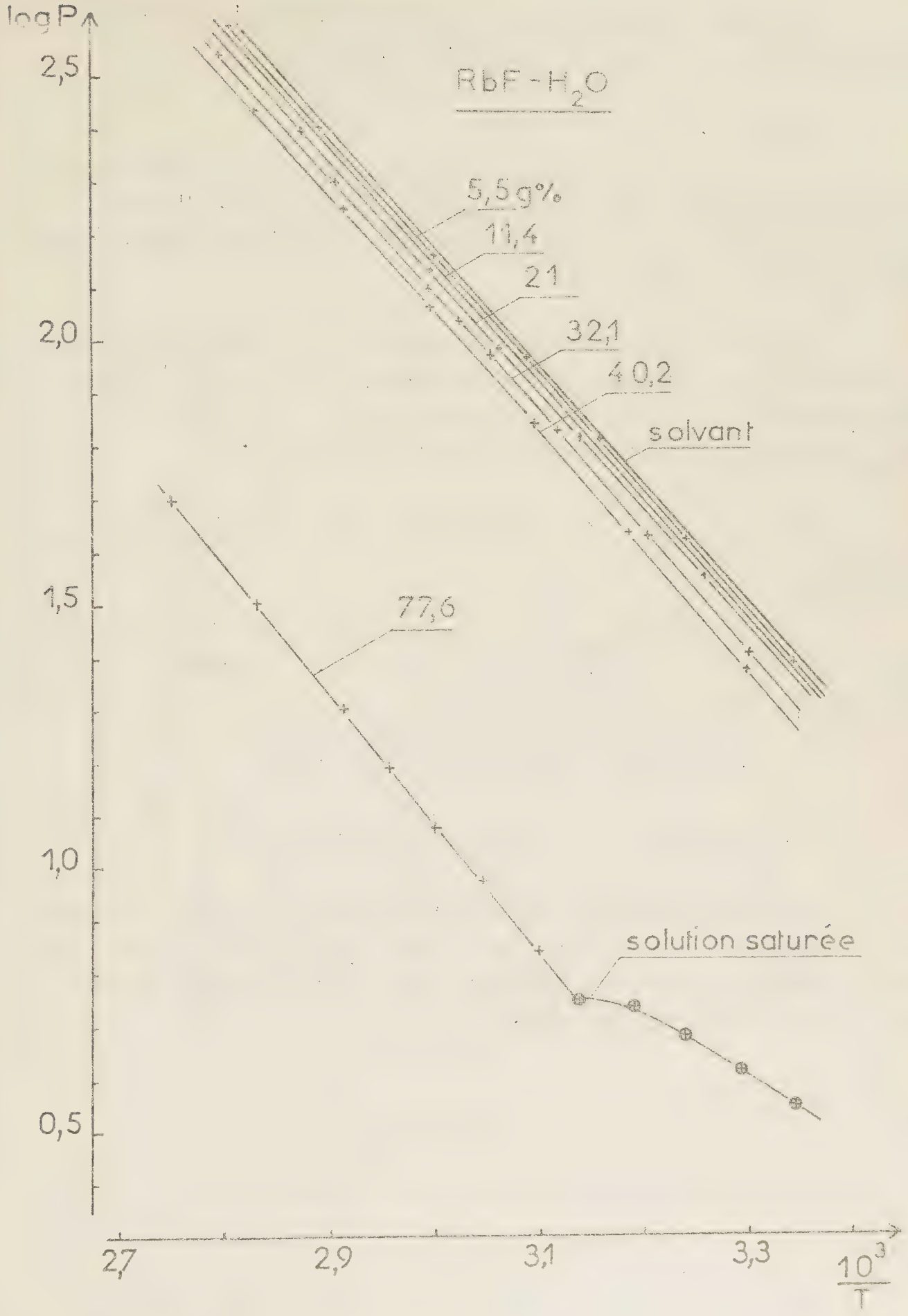
TABLEAU XV

Coefficients des équations $LnP = f(\frac{1}{T})$

Valeur de l'enthalpie de vaporisation du solvant

x_{RbF}	C_1	$\overline{\Delta}$HV Kcal	D_1	θ	C_2	$\Delta\overline{HV}$ Kcal	D_2	ΔHV moyen
0,00908	-5200,0	10,3	20,6	60,2	-5000,0	9,9	20,0	10,1
0,02177	-5168,6	10,3	20,4	60,2	-5050,0	10,0	20,1	10,15
0,04381	-5226,7	10,4	20,6	59,9	-4930,0	9,8	19,7	10,1
0,0755	-5223,3	10,4	20,5	61,9	-5108,0	10,1	20,1	10,25
0,1039	-5356,7	10,6	20,8	59,9	-5004,0	9,9	19,7	10,25
0,3735	-5667,5	11,3	19,5	-	-	-	-	11,3

Ce changement de pente pourrait être lié à une modification, en fonction de la température, du degré de solvatation des ions de la solution. Une interprétation précise, même qualitative de ces phénomènes ne semble pas possible en utilisant uniquement des données thermodynamiques.


log P
2,5
2,0
1,5
1,0
0,5
RbF - H2O
5,5 g%
11,4
21
32,1
40,2
solvant
77,6
solution saturée
2,7
2,9
3,1
3,3
10^3 / T

- Figure 34 -

La pente des courbes est proportionnelle à l'enthalpie molaire partielle de vaporisation de l'eau :

$$\bar{\Delta H}^{V}_{H_2O} = -R.c$$

Les écarts restent, dans tous les cas, assez petits pour qu'ils puissent être négligés en première approximation. C'est la raison pour laquelle nous avons présenté, dans le même tableau, les valeurs moyennes de $\bar{\Delta H}^{V}_{H_2O}$.

Les résultats précédents permettent, en outre, de voir si la solution est régulière et, éventuellement, de chiffrer l'écart à la régularité en fonction de la composition. Les valeurs de $Ln a_{H_2O}$ et $Ln\gamma_{H_2O}$ sont rassemblées dans le tableau XVI.

Dans la figure 35, une courbe $Ln\ a_{H_2O} = f_x(\frac{1}{T})$, pour $x = 0,1039$, est tracée à titre d'exemple et montre de façon caractéristique la brisure à la température θ.

Les courbes $Ln\gamma_{H_2O}$ en fonction de $\frac{1}{T}$, à composition constante sont très tendues et leur pente est très faible. Par exemple (figure 36), pour $T > 60°C$:

$$x = 0,1039 \qquad Ln\gamma_{H_2O} = \frac{139,4}{T} - 0,55$$

$$x = 0,3735 \qquad Ln\gamma_{H_2O} = \frac{-524,1}{T} - 0,48$$

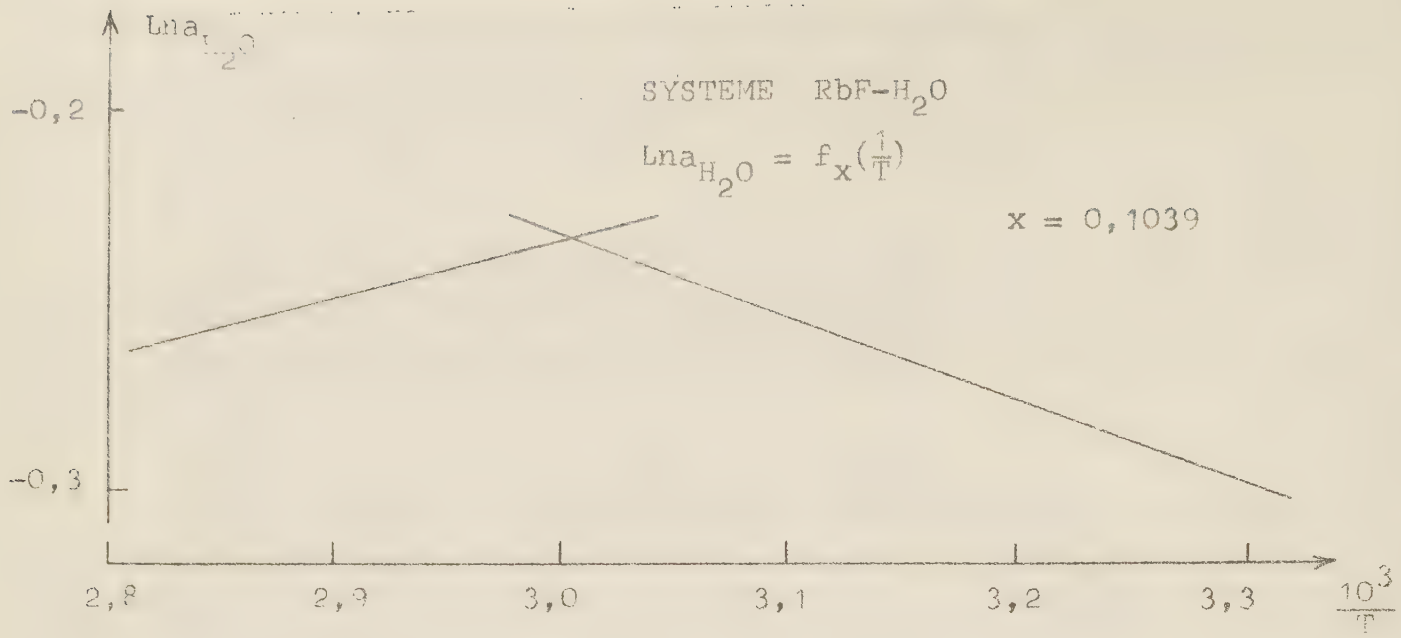
Dans le deuxième membre de l'équation, le terme indépendant de la température n'est pas nul mais reste assez petit et varie peu avec la concentration. Les solutions aqueuses de fluorure de rubidium ne sont donc pas régulières.

TABLEAU XVI

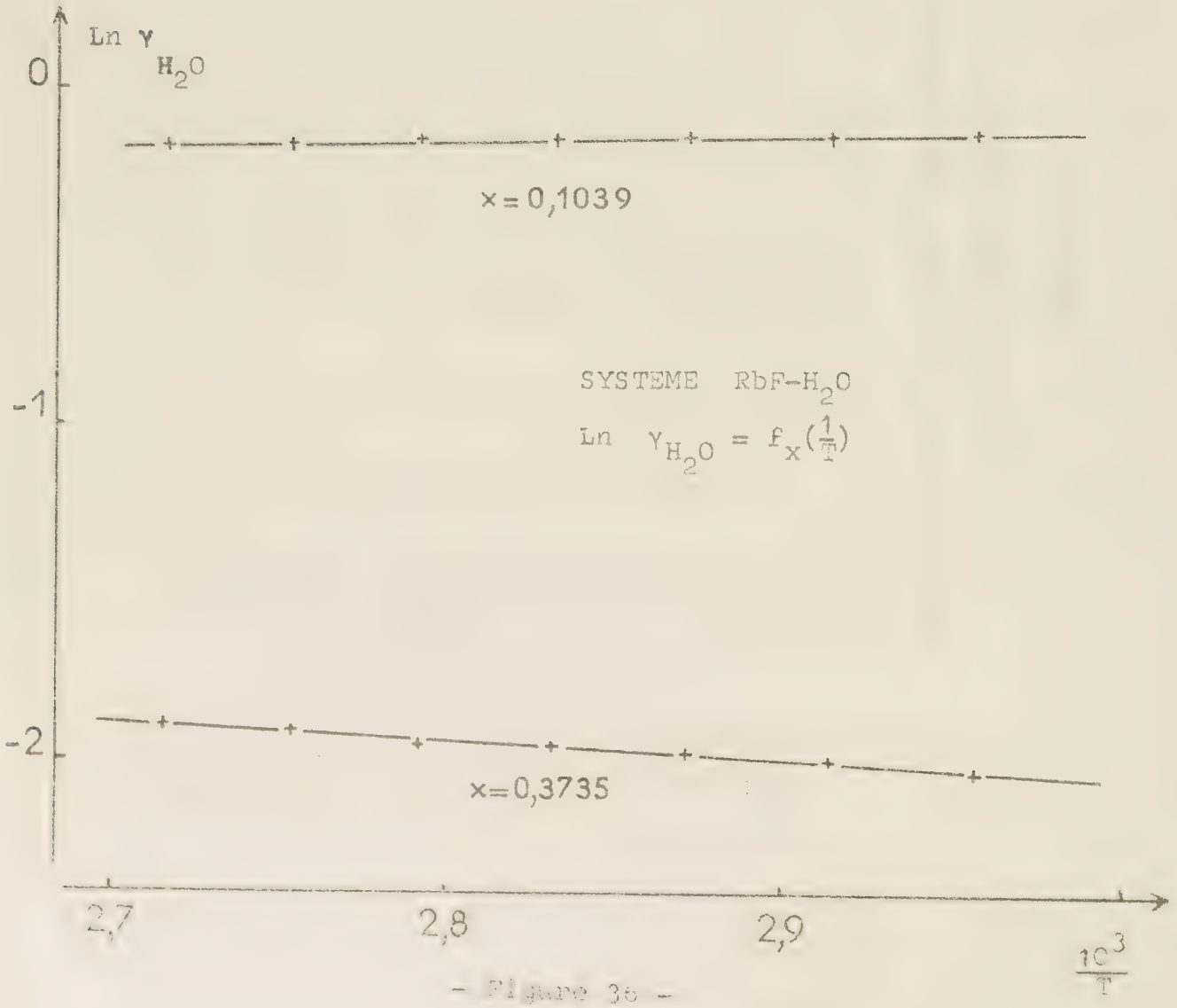
SYSTEME BINAIRE RbF-H_2O

Valeurs de Lna_{H_2O} et Lny_{H_2O} en fonction de x et de T

T°C		25	35	45	55	65	75	85	95
x = 0,00908	Lna_{H_2O}	-0,0181	-0,0120	-0,0052	-0,0008	-0,0042	-0,0164	-0,0277	-0,0388
	Lny_{H_2O}	-0,0090	-0,0029	-0,0029	-0,0084	-0,0049	-0,0073	-0,0187	-0,0296
x = 0,0217	Lna_{H_2O}	-0,0420	-0,0393	-0,0367	-0,0343	-0,0371	-0,0450	-0,0525	-0,0596
	Lny_{H_2O}	-0,0201	-0,0174	-0,0148	-0,0124	-0,0152	-0,0231	-0,0306	-0,0377
x = 0,0438	Lna_{H_2O}	-0,0983	-0,0892	-0,0807	-0,0728	-0,0787	-0,0968	-0,1139	-0,1301
	Lny_{H_2O}	-0,0535	-0,0445	-0,0359	-0,0280	-0,0339	-0,0521	-0,0691	-0,0853
x = 0,0755	Lna_{H_2O}	-0,2052	-0,1965	-0,1883	-0,1807	-0,1766	-0,1796	-0,1824	-0,1851
	Lny_{H_2O}	-0,1267	-0,1180	-0,1098	-0,1022	-0,0981	-0,1011	-0,1039	-0,1066
x = 0,1039	Lna_{H_2O}	-0,3108	-0,2876	-0,2659	-0,2454	-0,2423	-0,2541	-0,2653	-0,2758
	Lny_{H_2O}	-0,2011	-0,1779	-0,1561	-0,1357	-0,1325	-0,1444	-0,1556	-0,1661
x = 0,3735	Lna_{H_2O}	solution saturée			-2,5432	-2,4960	-2,4515	-2,4094	-2,3697
	Lny_{H_2O}	"	"		-2,0756	-2,0294	-1,9839	-1,9418	-1,9021



- Figure 35 -



- Figure 36 -

* Etude à température constante

En assimilant comme précédemment la vapeur d'eau à un gaz parfait, on a :

$$[4] \qquad \frac{a}{a_o} = \frac{P}{P_o}$$

La relation [4] donne l'activité des solutions, les coefficients d'activité s'en déduisent (tableau XVI).

A partir des valeurs expérimentales, il est possible de calculer une expression analytique de γ_{H_2O} qui sera utilisée plus loin dans le calcul des enthalpies de fusion des espèces qui se manifestent dans le diagramme des équilibres liquide-solide.

Pour une solution électrolytique, l'expression qui traduit le mieux les propriétés de la solution est un développement en série suivant des puissances semi-entières de x. En milieu concentré, le coefficient moyen des ions peut s'écrire :

$$[5] \qquad Ln\gamma_{\pm} = \alpha z^2 \sqrt{\varphi}(1-\beta\varphi) + \gamma\varphi$$

Dans le cas des solutions aqueuses de fluorure de rubidium, la force ionique φ est égale à la molarité du milieu. En passant aux fractions molaires, le logarithme du coefficient d'activité peut alors s'écrire :

$$[6] \qquad Ln\gamma_{\pm} = \alpha' x^{\frac{1}{2}} + \beta' x + \gamma' x^{3/2}$$

L'application de la relation de GIBBS-DUHEM conduit, en limitant le développement à trois termes à :

$$[7] \qquad Ln\gamma_{H_2O} = ax^{3/2} + bx^2 + cx^{5/2}$$

Dans la relation [7], a, b et c sont fonction de la température. Pour limiter les erreurs dans les calculs ultérieurs, les valeurs a, b et c ont été déterminées en utilisant des points du liquidus relatif au domaine de cristallisation de $2RbF,3H_2O$.

x	0,3084	0,3290	0,3580
T°C	25,8	35,7	45,6
$T\ln\gamma_{H_2O}$	-478,7	-560,6	-680,1

Dans ces conditions, on obtient :

$$a = \frac{11.975}{T} \qquad b = -\frac{43.104}{T} \qquad c = \frac{29.725}{T}$$

La validité de cette équation a été contrôlée en recalculant d'autres coefficients d'activité le long de la courbe de liquidus. On obtient, par exemple :

"

	x	0,3005	0,3178	0,3406
	T°C	21,3	30,5	40,3
$T\ln\gamma_{H_2O}$	Exp	-450,3	-515,6	-607,6
	Calc.	-448,3	-515,6	-598,3

B - ETUDE DES SOLUTIONS AQUEUSES SATUREES

1°) - Relation générale

Une série de publications récentes (37)(56)(57)(58) a montré que, dans les systèmes binaires eau-hydroxydes alcalins, des hypothèses très simples permettent d'obtenir des équations semi-empiriques des courbes de liquidus.

Ces calculs traduisent bien les propriétés de la plupart des phases intermédiaires du système ; ils ont été appliqués au binaire $RbF-H_2O$.

En supposant que les phases solides sont stoechiométriques, la condition générale de l'équilibre liquide-solide s'écrit, pour un constituant i :

[8] $$\mu_i^l = \mu_i^s$$

avec :

$$\mu_i(Tx) = \mu_i(Tx_o) + RTLn \frac{a_i(xT)}{a_i(x_oT)}$$

où l'indice o correspond à une valeur fixée de la composition.

* Pour un constituant peu ou non dissocié en phase liquide, la condition [8] devient :

[9] $$dLn \frac{a_r^l(xT)}{a_r^l(x_oT)} = - \frac{\overline{\Delta H}_r(x_oT)}{R} \cdot d\left(\frac{1}{T}\right)$$

où $\overline{\Delta H}_r = \overline{h}_r^l(x_oT) - \overline{h}_r^s(x_oT)$

* Si le constituant est dissocié en solution suivant l'équation :

$$\nu_r C_r \rightleftharpoons \sum_i \nu_i C_i$$

on peut écrire :

$$[10] \qquad \sum_i \nu_i d\mathrm{Ln}\frac{a_i(xT)}{a_i(x_oT)} = -\nu_r \frac{\overline{\Delta H}(x_oT)}{R} d\left(\frac{1}{T}\right)$$

avec :

$$\sum_i \nu_i \bar{h}_i^l (x_oT) - \nu_r \bar{h}_r^s (x_oT) = \nu_r \overline{\Delta H}(x_oT)$$

On en déduit les expressions intégrales :

$$[11] \qquad \mathrm{Ln}\frac{x_r}{x_{ro}} = -\int_{T_o}^{T} \frac{\overline{\Delta H}_r(x_oT)}{R} d\left(\frac{1}{T}\right) - \mathrm{Ln}\frac{\gamma_r(xT)}{\gamma_r(x_oT)}$$

$$[12] \qquad \sum_i \nu_i \mathrm{Ln}\frac{x_i}{x_{io}} = -\int_{T_o}^{T} \frac{\nu_r \overline{\Delta H}(x_oT)}{R} \cdot d\left(\frac{1}{T}\right) - \nu_r \mathrm{Ln}\frac{\Gamma(xT)}{\Gamma(x_oT)}$$

Γ est relié aux coefficients d'activité des constituants par la relation :

$$[13] \qquad \nu_r \mathrm{Ln}\Gamma(xT) = \sum_i \nu_i \mathrm{Ln}\gamma_i(xT)$$

La limite d'intégration T_o et la composition x_o sont choisies de façon à se rapporter à la fusion congruente de l'espèce qui cristallise dans le domaine de concentration considéré.

2°) - Constituants de la phase liquide

Les sels en solution aqueuse sont des électrolytes forts et on peut admettre qu'ils sont totalement dissociés en ions. Si de plus, on suppose que les ions ne sont pas solvatés, les seuls individus physico-chimiques présents dans la solution sont l'eau, le cation Rb^+ et l'anion F^-.

La validité de cette hypothèse sera discutée plus loin.

Dans ces conditions, pour une composition globale x en RbF, les fractions molaires des constituants sont :

$$x_{Rb^+} = x_{F^-} = \frac{x}{1+x} \quad ; \quad x_{H_2O} = \frac{1-x}{1+x}$$

Le premier membre des équations [11] et [12] ne dépend plus que de la fraction molaire des constituants dans la solution. Appelons le $Y(x) - Y(x_o)$. On obtient pour le liquidus relatif à la glace :

$$Y_{H_2O}(x) = \mathrm{Ln}\,\frac{1-x}{1+x} \quad ; \quad x_o = 0 \quad ; \quad Y_{H_2O}(o) = 0$$

au sel anhydre RbF :

$$Y_{RbF}(x) = 2\mathrm{Ln}\,\frac{x}{1+x} \quad ; \quad x_o = 1 \quad ; \quad Y_{RbF}(1) = -2\mathrm{Ln}2$$

à un hydrate RbF,nH_2O :

$$Y_n(x) = \mathrm{Ln}\,\frac{x^2(1-x)^n}{(1+x)^{n+2}} \quad ; \quad x_o = \frac{1}{n+1} \quad ;$$

$$Y_n\left(\frac{1}{n+1}\right) = \mathrm{Ln}\,\frac{n^n}{(n+2)^{n+2}}$$

En fait, la solution n'est pas parfaite et il faut introduire des coefficients d'activité.

L'équation du liquidus peut alors se mettre sous la forme suivante si la variation de $\Delta H(x_o T)$ est faible dans l'intervalle de température de cristallisation de l'espèce :

$$[14] \qquad Z = Y - Y_o + \mathrm{Ln}\,\frac{\Gamma(xT)}{\Gamma(x_o T)} = \frac{\overline{\Delta H}(x_o T)}{R}\left(\frac{1}{T_o} - \frac{1}{T}\right)$$

Ce sont les résultats qui permettent de contrôler cette hypothèse.

3°) - Expression de $Ln\Gamma$

De façon générale, dans un système binaire, le coefficient d'activité moyen Γ s'exprime simplement en fonction de γ_{H_2O}.

A pression et température constantes, la relation de GIBBS-DUHEM donne, pour le système étudié :

$$[15] \qquad x \frac{\partial Ln\gamma}{\partial x} Rb^+ + x \frac{\partial Ln\gamma}{\partial x} F^- + (1-x) \frac{\partial Ln\gamma_{H_2O}}{\partial x} = 0$$

En tenant compte de la relation [13] :

$$Ln\Gamma = Ln\gamma_{Rb^+} + Ln\gamma_{F^-} + nLn\gamma_{H_2O} \qquad \text{et}$$

$$[16] \qquad \frac{\partial Ln\Gamma}{\partial x} = \frac{(n+1)x-1}{x} \cdot \frac{\partial Ln\gamma_{H_2O}}{\partial x}$$

En utilisant la relation analytique [7] qui donne le coefficient d'activité, on déduit :

$$[17] \qquad TLn\Gamma = (n+1)\left[Ax^{3/2}+Bx^{2}+Cx^{5/2}\right] - \left[2Ax^{1/2}+2Bx+5/3Cx^{3/2}\right] + cte$$

La constante d'intégration disparait lorsqu'on forme le rapport $Log \frac{\Gamma(x_o T)}{\Gamma(x_o T)}$

4°) - Calcul d'une courbe de liquidus

Le calcul a été effectué pour le domaine de cristallisation de $2RbF,3H_2O$. Le tableau XVII donne les valeurs de Z calculées à partir des résultats expérimentaux de solubilité et des relations [14] et [17].

Le liquidus est représenté avec une bonne approximation (tableau XVIII) par la relation :

$$[18] \qquad Z = -\frac{2082}{T} + 6,472$$

ce qui conduit à $\Delta H_o = 4,1 Kcal.mole^{-1}$ et $T_o = 48,5°C$.

TABLEAU XVII

Etude de l'hydrate $RbF, 3/2H_2O$

$$Z = -\int_{T_o}^{T} \frac{\Delta H_o}{R} \cdot d\frac{1}{T}$$

x_{RbF}	T°C	$\frac{1}{T} \cdot 10^3$	Z
0,2763	5	3,5958	- 0,9880
0,2854	12,7	3,4989	- 0,5214
0,3054	24,2	3,3636	- 0,5306
0,3282	35,6	3,2394	- 0,2887
0,3523	43,9	3,1546	- 0,1211
0,3735	45,9	3,1365	- 0,0362

TABLEAU XVIII

Liquidus théorique relatif à $RbF, 3/2H_2O$

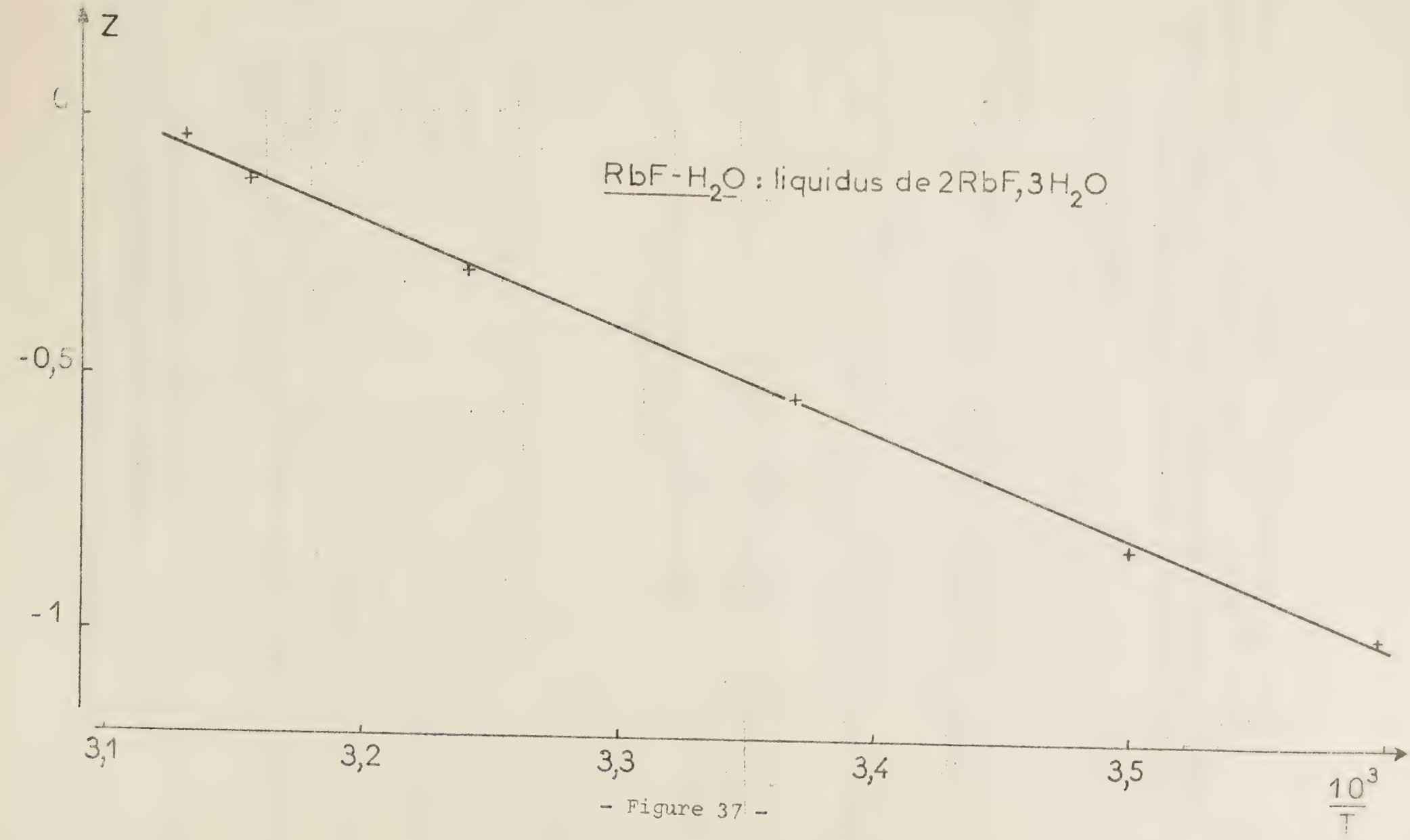
x_{RbF}	0,25	0,28	0,31	0,34	0,37	0,40	0,43
T°C	-14,6	8,7	26,6	39,1	46,3	48,5	44,9

Sur la courbe de la figure 37 sont portés la droite calculée $Z(\frac{1}{T})$ et les points expérimentaux.

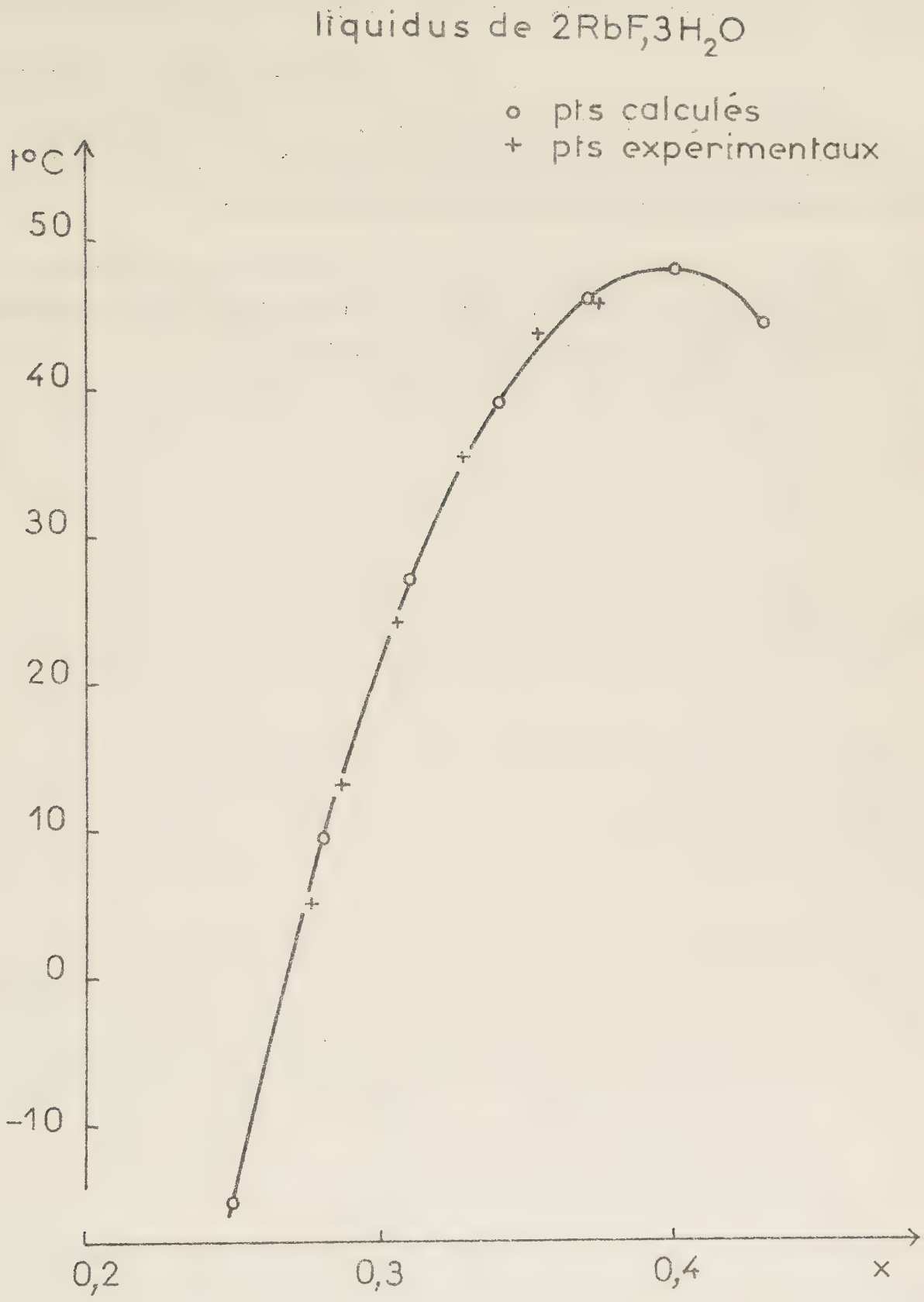
La courbe de liquidus recalculée à partir de l'équation [18](figure 38) montre davantage l'accord entre le calcul et l'expérience.

5°) - Conclusions

A partir d'hypothèses simples, une équation du liquidus des phases intermédiaires a été obtenue. Son application à l'étude du domaine de cristallisation de $2RbF, 3H_2O$ a permis le calcul de l'enthalpie de fusion de l'espèce et la température de fusion



- Figure 37 -


liquidus de $2RbF,3H_2O$
o pts calculés
+ pts expérimentaux
t°C
50
40
30
20
10
0
-10
0,2
0,3
0,4
x

- Figure 38 -

congruente . Cette dernière n'est pas observable du fait que le sel subit une décomposition péritectique à 47°C.

Ce calcul remet en cause le tracé du diagramme d'équilibre au voisinage de la péritexie de $2RbF,3H_2O$. Ce palier a été tracé à partir d'un point expérimental qui pourrait être en fait une fusion métastable de l'hydrate et non un invariant.

En outre, la dissociation totale en ions est confirmée mais la valeur importante du coefficient d'activité Γ est probablement liée à une solvatation des ions de la solution.

C - TENSION DE VAPEUR DES SOLUTIONS DANS L'ACIDE FLUORHYDRIQUE

1°) - Etude bibliographique

De nombreux auteurs ont mesuré la tension de vapeur de l'acide fluorhydrique anhydre (59) à (64), les mesures les plus récentes étant, à notre connaissance, celles de JARRY et DAVIS (64).

Les résultats obtenus par ces derniers auteurs vérifient entre 0 et 105°C l'une ou l'autre des équations suivantes :

$$[19] \quad \log P_{torr} = 8,38036 - \frac{1952,55}{335,52 + t}$$

ou

$$[20] \quad \log P_{torr} = -1;91173 - \frac{918,24}{T} + 3,21542 \log T$$

Les études expérimentales montrent que la densité de vapeur d'HF varie beaucoup avec la température (59)(61) et cela met l'accent sur une différence essentielle entre HF et H_2O.

L'acide fluorhydrique est fortement associé, aussi bien dans le liquide qu'en phase gazeuse. De plus, le degré d'association varie très vite avec la température et à une température supérieure à 80°C, la vapeur ne contient pratiquement plus que du monomère (59)(62).

Il en résulte qu'une exploitation thermodynamique des mesures de solubilité dans HF est beaucoup plus difficile que dans l'eau et cela d'autant plus que la nature des réactions d'association est mal connue. En général, on suppose qu'une série d'équilibres successifs se produit dans la vapeur :

$$nHF \rightleftarrows (HF)_n$$

avec n = 1, 2 ...

* Dans le modèle cyclique adopté par SIMONS et HILDEBRAND (61), LONG, HILDEBRAND et MORREL (63), puis par JARRY et DAVIS (64), n est inférieur ou, au plus, égal à 6, l'hexamère étant le polymère prédominant. En négligeant tous les termes intermédiaires, la constante de

l'équilibre $6HF \rightleftarrows (HF)_6$ est déduite des pressions de vapeur et sa variation avec la température est déterminée. JARRY et DAVIS d donnent :

$$\log K = \frac{8660,4}{T} - 42,38089$$

A 0°C, la constante est de $10^{-10,7}$ et l'enthalpie de réaction dans la phase gazeuse est $\Delta H_r^V = -39,6$ Kcal.

Une étude de BAUER, BEACH et SIMONS (65) par diffraction électronique n'apporte aucune confirmation à l'existence d'un hexamère cyclique stable. ORIANI et SMYTH (66) ont effectué des mesures de momentsdipolaires.Ces auteurs en déduisent un facteur d'association inférieur à celui calculé par mesures de densité de vapeur. Ils en tirent la conclusion que la polymérisation se produit à la fois sous forme de chaînes zig-zag et sous forme d'anneaux.

Enfin, FREDENHAGEN (62) a obtenu des résultats qui semblent indiquer la présence de polymères correspondant à $n > 6$ aux pressions élevées et un ou plusieurs polymères avec $n < 6$ aux faibles pressions.

* Un modèle proposé par BRIEGLIEB (67) tient compte de tous les équilibres successifs :

$$nHF \rightleftarrows (HF)_n$$

BRIEGLIEB attribue à chaque équilibre une constante donnée par la loi :

$$K_{1n} = \frac{P_n}{P_1^n}$$

où P_n représente la pression partielle du polymère et P_1 celle du monomère ; puis il calcule toutes les constantes K_{1n} jusqu'à $n = 11$ ainsi que les constantes :

$$K_{n(n+1)} = \frac{K_{1(n+1)}}{K_1(n)}$$

et estime la contribution de chaque polymère à la pression totale de la vapeur, à deux températures 26 et 38°C, à partir des travaux de FREDENHAGEN.

Comme le montre ce bref résumé bibliographique, le problème de l'association de HF en phase gazeuse est encore loin d'être élucidé complètement et aucun travail n'a été effectué sur la phase liquide.

2°) - Résultats expérimentaux

Les mesures ont été effectuées entre -20 et +30°C en utilisant le deuxième appareillage décrit dans les méthodes expérimentales. Comme pour les solutions aqueuses, les courbes $P = f_x(T)$ ont été établies expérimentalement et le diagramme $P = f_T(x)$ a été obtenu par extrapolation (figures 39 et 40). Les valeurs numériques sont rassemblées dans le tableau XIX.

Les quatre premières séries se situent, comme on peut le voir sur la figure 39, dans le domaine bivariant liquide. Les deux autres, correspondant respectivement aux concentrations 46,5 et 51,6g pour cent en RbF, donnent la tension de vapeur totale de la solution saturée en RbF,4HF.

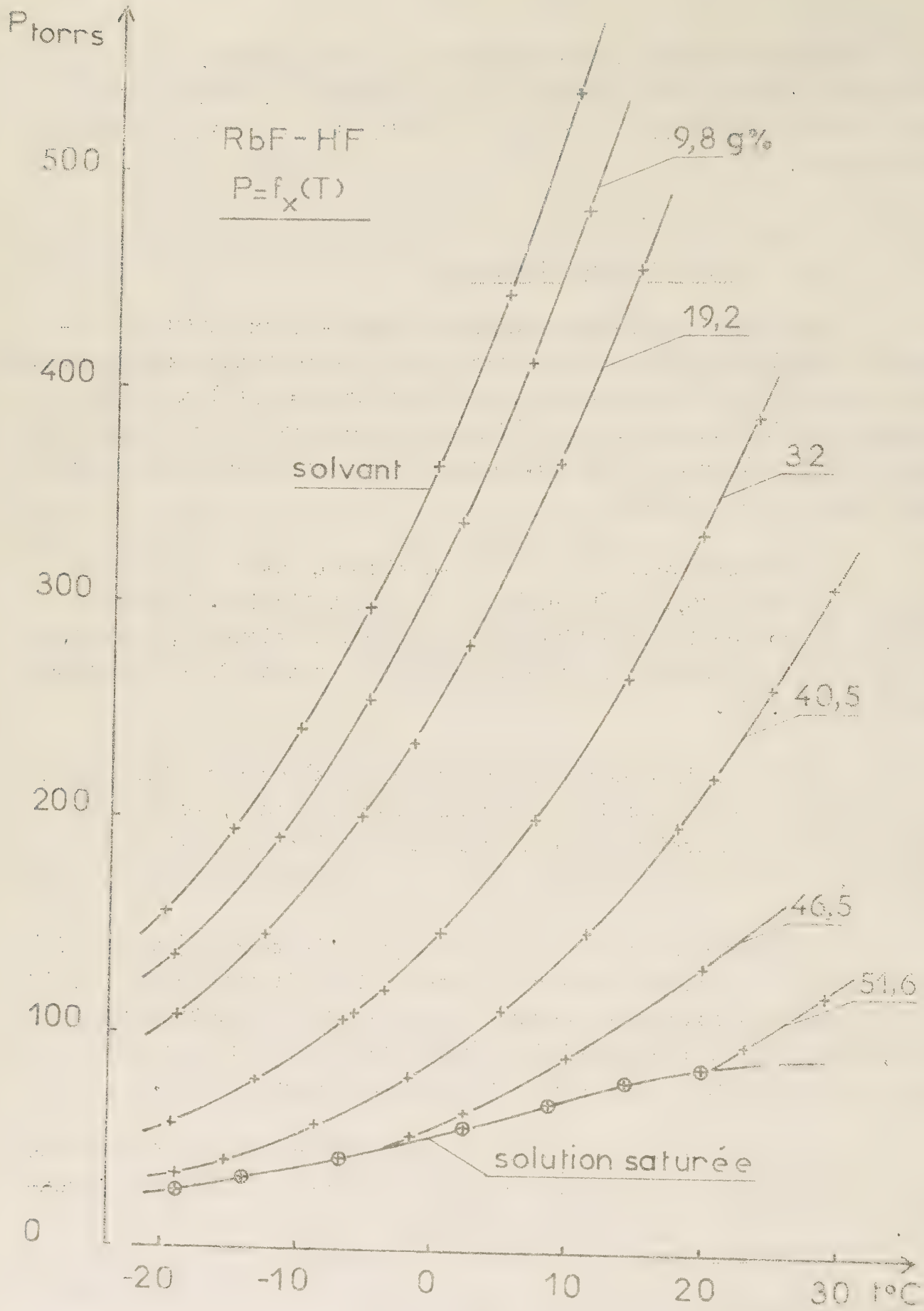
La comparaison des diagrammes $P = f_T(x)$ obtenus dans le cas des solutions aqueuses et des solutions fluorhydriques, montre que l'abaissement tonométrique observé dans le deuxième cas est très important.

On remarquera sur la figure 40 que l'isotherme (extrapolée) correspondant à la température de fusion du tétrafluorhydrate (30,5°C) est tangente à la courbe de tension de vapeur de la solution saturée en RbF,4HF au point de composition correspondant à cette espèce chimique, ce qui montre la cohérence des mesures effectuées.

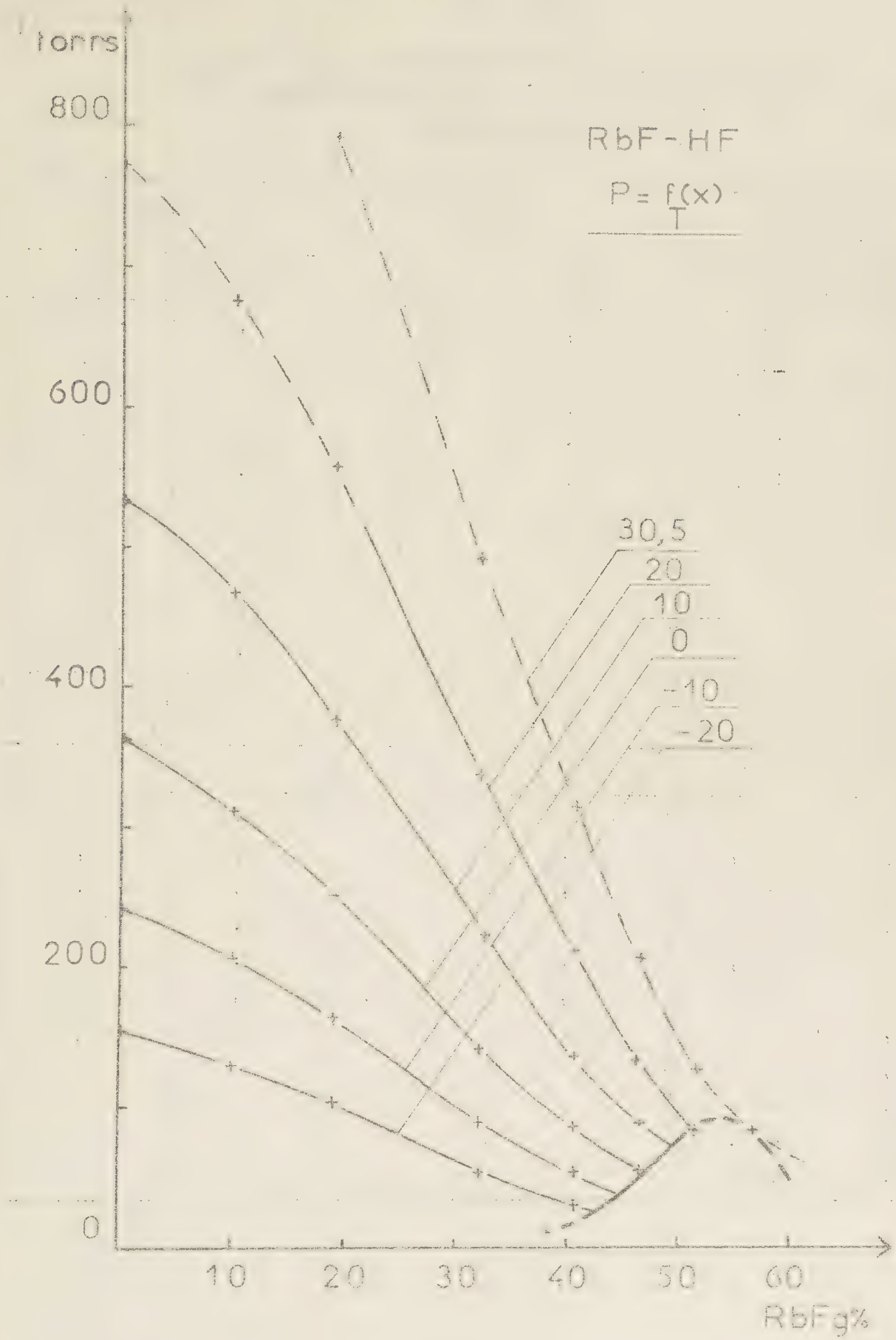
Les courbes $LnP = f_x(\frac{1}{T})$ (figure 41) tracées pour différentes valeurs de la composition en sel forment un réseau de droites d'équation :

$$LnP = \frac{c}{T} + d$$

Les valeurs numériques de c et d varient avec la fraction molaire du soluté comme le montre le tableau XX.


P torrs
RbF - HF
P = f_x(T)
9,8 g%
19,2
32
40,5
46,5
51,6
solvant
solution saturée
500
400
300
200
100
0
-20
-10
0
10
20
30 t°C

- Figure 39 -


torrs
800
600
400
200
0
RbF - HF
P = f(x)
T
30,5
20
10
0
-10
-20
10
20
30
40
50
60
RbFg%

- Figure 40 -

TABLEAU XIX

Tensions de vapeur des solutions de fluorure de rubidium dans l'acide fluorhydrique

Valeurs expérimentales

x = 0,0203 g = 9,8 %		x = 0,0435 g = 19,2 %		x = 0,0826 g = 32 %	
P_{torrs}	T°C	P_{torrs}	T°C	P_{torrs}	T°C
135,0	-19,3	107,6	-19	57,4	-19,3
191,0	-11,8	145,9	-12,6	77,2	-13,1
255,7	- 5,0	200,9	- 5,4	106,9	- 6,5
338,2	+ 1,8	235,5	- 1,7	108,9	- 5,8
411,7	+ 6,8	279,2	+ 2,4	120,2	- 3,7
482,7	+10,8	365,7	+ 9,1	146,8	+ 0,6
		455,7	+14,8	199,8	+ 7,5
				266,6	+14,2
				332,4	+19,7
				386,8	+23,6
x = 0,1153 g = 40,5 %		x = 0,1426 g = 46,5 %		x = 0,1689 g = 51,6 %	
P_{torrs}	T°C	P_{torrs}	T°C	P_{torrs}	T°C
32,5	-19	26,4	-19	32,3	-14
33,8	-18,8	32,2	-14	56,4	+ 2,4
40,2	-15,4	42,6	- 6,7	68,1	+ 8,7
57,0	- 8,7	52,3	- 1,5	78,3	+14,3
80,1	- 1,7	63,2	+ 2,4	85,5	+20
114,4	+ 5,3	89,8	+10	96,0	+23,2
147,5	+11,4	138,0	+20	121,5	+28,5
196,6	+18				
219,3	+20,6				
260,0	+24,8				
306,9	+29,3				

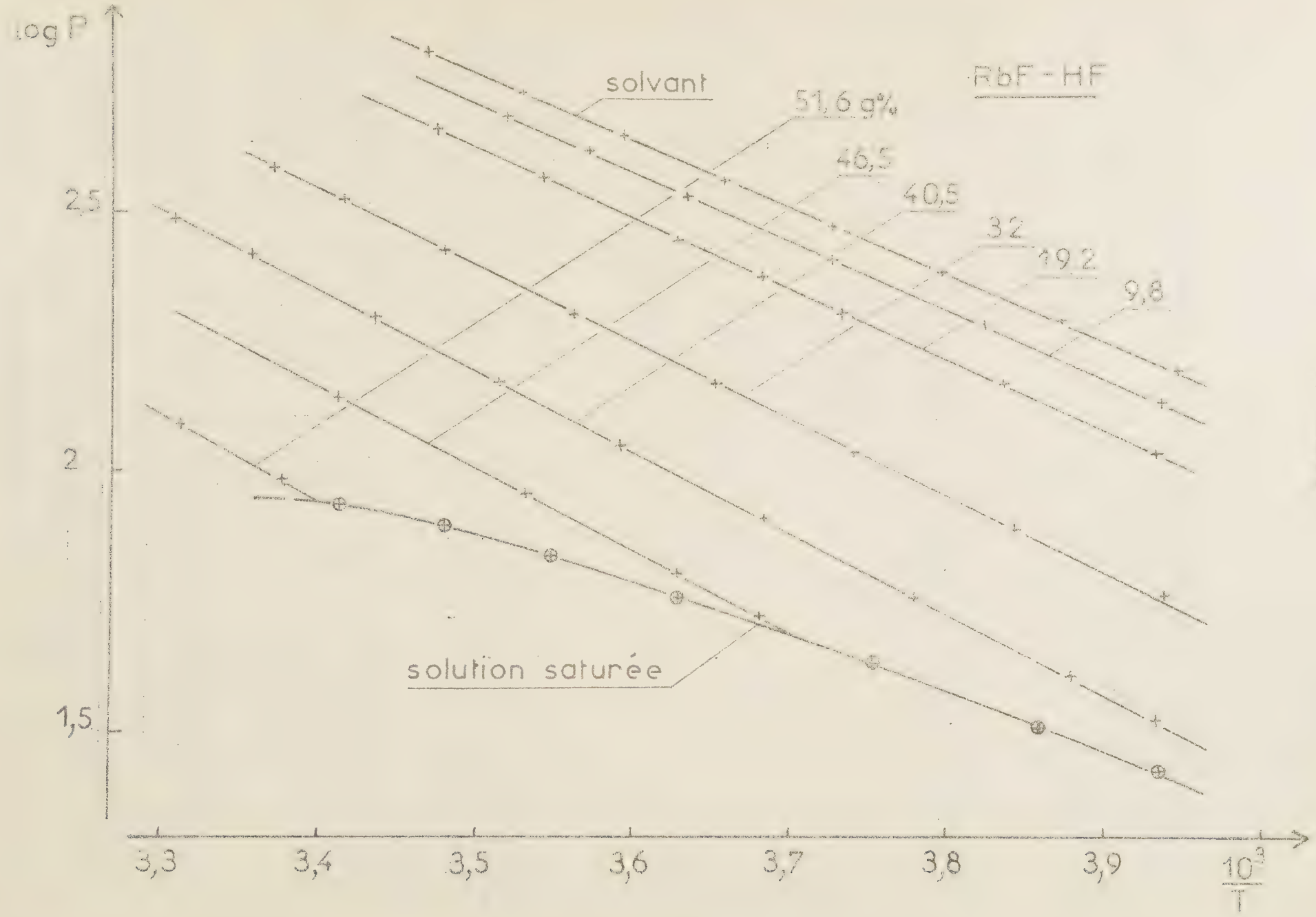

log P
2,5
2
1,5
solvant
RbF - HF
51,6 g%
46,5
40,5
32
19,2
9,8
solution saturée
3,3
3,4
3,5
3,6
3,7
3,8
3,9
10³/T

TABLEAU XX

Coefficients des équations $LnP = f(\frac{1}{T})$

Enthalpie molaire partielle de vaporisation du solvant

x_{RbF}	c	d	$\overline{\Delta H}_v$ cal
0	- 6677	38,6	5980
0,0203	- 6999	38,8	6087
0,0435	- 7178	39,1	6242
0,0826	- 7760	39,8	6749
0,1153	- 8197	40,2	7129

Le coefficient c peut être relié à l'enthalpie de vaporisation relative à une mole de vapeur à l'équilibre. En effet, à composition constante, la relation [2] permet d'écrire pour un constituant i présent dans la phase liquide et dans la phase vapeur :

$$\overline{\Delta v_i}\, dp = \frac{\overline{\Delta H_i}}{T}\, dT$$

En supposant que l'on peut négliger $\bar{v}_i^l$ devant $\bar{v}_i^g$:

$$\bar{v}_i^g\, dp = \frac{\overline{\Delta H_i}}{T}\, dT$$

ou $$\sum_i y_i\, \bar{v}_i^g\, dp = \sum_i y_i\, \frac{\overline{\Delta H_i}}{T}\, dT$$

en appelant y_i la fraction molaire de i dans la vapeur, ce qui entraîne :

$$\frac{dLnP}{dT} = \frac{\overline{\Delta H}}{RT^2}$$

avec : $$\overline{\Delta H} = \sum_i y_i\, \overline{\Delta H_i} \qquad \text{et} \qquad v^g = \frac{RT}{P} = \sum_i y_i\, \bar{v}_i^g$$

Les valeurs de $\overline{\Delta H}$ déduites sont présentées dans le tableau XX

3°) - Essai d'interprétation des résultats expérimentaux

Pour simplifier le problème, nous avons admis que le seul polymère présent dans la vapeur était $(HF)_6$. Dans ces conditions, il est possible, à partir des données de JARRY et DAVIS, de calculer la pression partielle p_6 de $(HF)_6$, ainsi que la pression totale P pour une pression partielle de HF fixée.

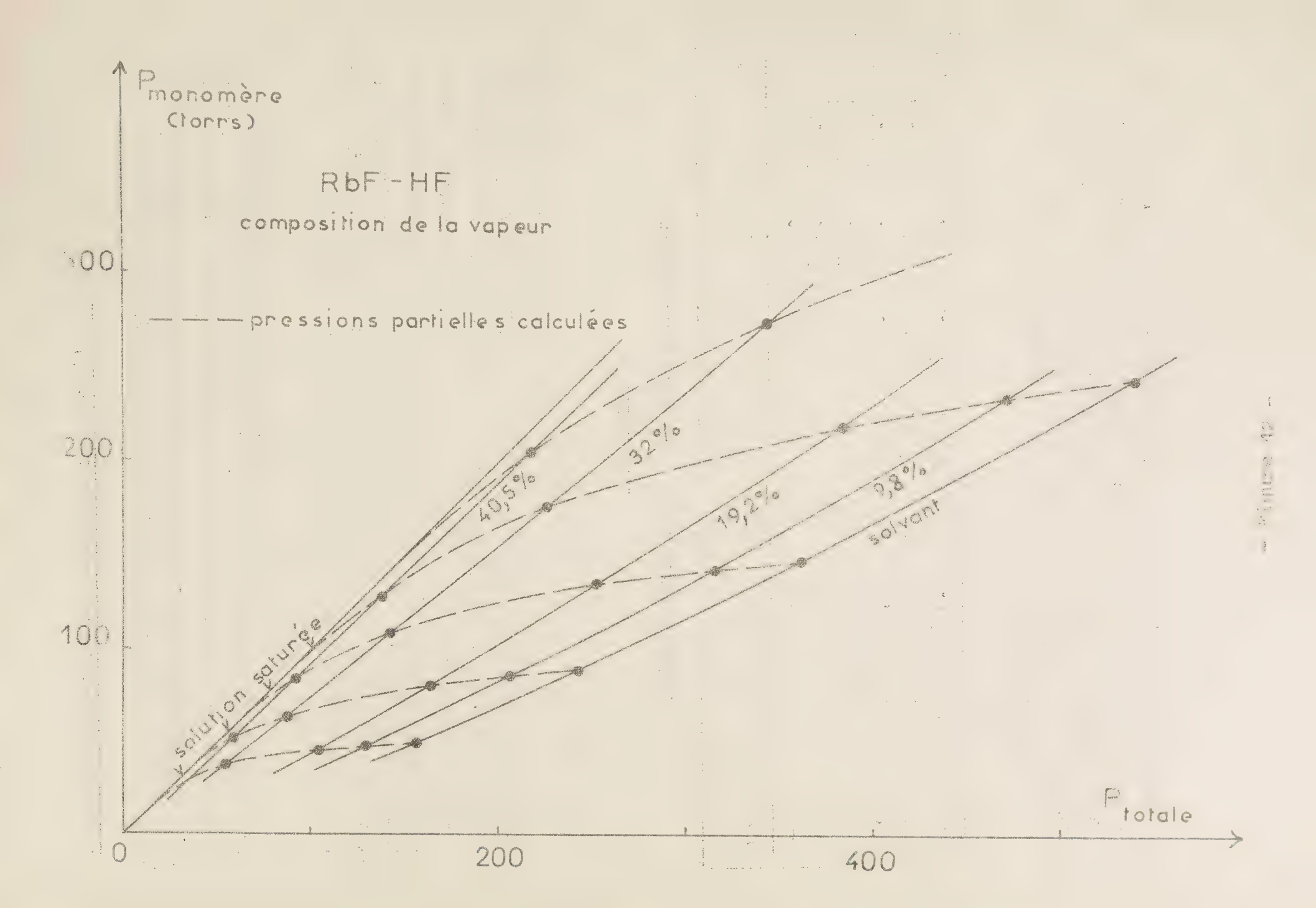
Les résultats, à des températures comprises entre -20 et +30,5°C, sont donnés dans le tableau XXI et la figure 42. Les courbes d'équilibre liquide ⇄ vapeur du solvant pur et des solutions étudiées sont également représentées sur le diagramme. Elles montrent que la vapeur saturante en équilibre avec une solution concentrée de RbF est pratiquement du monomère (tableau XXII) tandis qu'elle contient des quantités importantes de polymère quand la solution est diluée ou en présence de solvant pur.

TABLEAU XXI

Pressions partielles des solutions RbF-HF

	P_1 torrs								
T°C	10	20	50	90	100	120	160	200	300
-20	6.10^{-3}	4.10^{-1}	104,8	-	-	-	-	-	-
-10	3.10^{-4}	2.10^{-2}	5,2	178	336	-	-	-	-
0	2.10^{-5}	1.10^{-3}	0,3	11	21	62,8	352	-	-
10	1.10^{-6}	1.10^{-4}	2.10^{-2}	0,8	1,6	4,7	26,7	102	1160
20	1.10^{-7}	9.10^{-6}	2.10^{-3}	7.10^{-2}	0,15	0,4	2,4	9	105
30,5	1.10^{-8}	8.10^{-7}	2.10^{-4}	7.10^{-3}	10^{-2}	4.10^{-2}	0,2	0,9	-

Nous avons constaté, au cours des mesures d'analyse thermique sous pression avec le fluorure de lithium que le coefficient de dilatation thermique des solutions dans HF était anormalement élevé. Ce phénomène peut résulter d'une association des molécules du solvant ou d'une solvatation des ions du soluté. Il est observé,


P monomère (torrs)
RbF - HF
composition de la vapeur
pressions partielles calculées
300
200
100
0
200
400
P totale
solution saturée
40,5%
32%
19,2%
9,8%
solvant

même aux faibles concentrations en sel. Le liquide apparaît donc comme très associé et le degré d'association doit varier beaucoup avec la température ou la fraction molaire et la nature du soluté.

TABLEAU XXII

Pressions partielles au-dessus de la solution saturée

T°C	P_1 torrs	P_6 torrs	T°C	P_1 torrs	P_6 torrs
-20	23,6	1,4	+ 4	59,1	0,4
-16	28,7	1,3	+ 8	66,3	0,2
-12	34,0	1,0	+12	73,8	0,2
- 8	40,1	0,9	+16	80,9	0,1
- 4	46,3	0,7			
0	52,5	0,5	+20	85,4	0,05

Préalablement à toute étude thermodynamique de la solution, il est nécessaire, si on ne veut pas se contenter de formules empiriques, de préciser l'équilibre entre la forme polymérisée et le monomère dans le liquide.

Pour cela, nous avons défini plusieurs modèles simples et nous avons cherché à comparer le résultat du calcul à celui de la mesure des pressions de vapeur. Jusqu'à présent, aucune tentative n'a conduit à un résultat exploitable, soit qu'on aboutisse à une impossibilité dans la résolution des équations, soit, au contraire, qu'on arrive à une indétermination.

Analyse et critique des différents modèles essayés

1er modèle :

Les hypothèses de départ sont les suivantes :

1 - la solution ne contient que du monomère et de l'hexamère H_6F_6,
2 - RbF est totalement dissocié dans le liquide,
3 - les coefficients d'activité sont voisins de l'unité,
4 - les ions ne sont pas solvatés.

Dans ces conditions :

$$x_{HF} = \frac{1-x-6y}{1+x-5y} \qquad x_{H_6F_6} = \frac{y}{1+x-5y}$$

$$x_{F^-} = x_{Rb^+} = \frac{x}{1+x-5y}$$

où y représente le nombre de moles de H_6F_6 pour une fraction molaire globale x en RbF.

Les équilibres entre liquide et vapeur ou dans le liquide peuvent se traduire par les trois équations :

$$x_{H_6F_6} = K_r^1 \, x_{HF}^6$$

$$P_1 = \lambda_1 \, x_{HF}$$

$$P_6 = \lambda_6 \, x_{H_6F_6}$$

Trois jeux de valeurs expérimentales permettent en principe de calculer λ_1, λ_6 et K_r^1.

Le calcul a été conduit par résolution graphique. Il montre qu'il n'existe pas de valeurs cadrant avec les résultats expérimentaux.

2ème modèle

Les hypothèses 1, 2 et 3 sont les mêmes que ci-dessus mais on admet que F^- est solvaté avec un degré de solvatation moyen $\bar{n}$.

Les concentrations des individus de la solution deviennent :

$$x_{HF} = \frac{1-x-\bar{n}x-6y}{1+x-\bar{n}x-5y} \qquad x_{H_6F_6} = \frac{y}{1+x-\bar{n}x-5y}$$

$$x_{F,\bar{n}HF} = x_{Rb^+} = \frac{x}{1+x-\bar{n}x-5y}$$

Nous avons admis, en outre, que $\bar{n}$ était constant pour une température donnée dans tout le domaine de concentration étudié.

Des valeurs de $\bar{n}$ choisies arbitrairement montrent que les résultats sont les plus cohérents pour $\bar{n}$ 6 mais aucune constante n'a pu être calculée.

3ème modèle

Les hypothèses 1, 2 et 3 sont conservées mais on admet que la solvatation des anions s'effectue suivant les réactions successives :

$$F^- \rightleftarrows HF_2^- \rightleftarrows H_2F_3^- \rightleftarrows \cdots \rightleftarrows H_nF_{n+1}^- \rightleftarrows \cdots$$

Pour effectuer le calcul, on est obligé d'utiliser une loi de récurrence pour les constantes de stabilité des solvates successifs.

Pour la réaction globale :

$$F^- + nHF \rightleftarrows H_nF_{n+1}^-$$

la constante K_n peut s'écrire (58) :

$$K_n = \frac{K_1^n}{n!}$$

où K_1 est la constante de stabilité de HF_2^-

$$x = te\,\frac{K_1 z}{D}$$

$$z\left[1 + \frac{K_1 x}{D}\right] = 1 - x - 6y$$

avec :

$$D = 2x + y + z$$

y est le nombre de moles de H_6F_6
z est le nombre de moles de HF libre
t est le nombre de moles de F^- libre.

Malheureusement, ces équations n'ont pas pu être exploitées parce que le nombre des paramètres à considérer est trop grand.

Etude des solutions saturées

Nous venons de voir qu'il n'est pas possible de déterminer la composition de la solution à partir des seules mesures des tensions de vapeur en raison de la présence d'équilibre entre entités physico-chimiques au sein de la solution.

Nous ne pouvons pas, de ce fait, expliciter le terme $Ln\frac{\Gamma(xT)}{\Gamma_o(x_oT)}$ de l'équation [14].

Comme ce terme est loin d'être négligeable, nous avons essayé de traduire les équilibres liquide ⇄ solide en considérant des modèles simples correspondant à des cas limites et nous avons comparé les résultats entre eux de façon à définir les tendances.

Nous avons choisi, pour effectuer les calculs, le trifluorhydrate qui subit une fusion congruente en présentant un large domaine de solubilité de part et d'autre de la fusion.

1er cas :

Nous supposons :

1 - que la solution ne contient que du monomère,
2 - que RbF est totalement dissocié dans le liquide,
3 - que les coefficients d'activité varient peu avec la température et la composition au voisinage de la stoechiométrie de RbF,3HF.
4 - que les ions ne sont pas solvatés.

Les concentrations sont alors les suivantes pour une fraction molaire globale x en sel.

$$x_{Rb^+} = x_{F^-} = \frac{x}{1+x} \qquad x_{HF} = \frac{1-x}{1+x}$$

on obtient :

$$Y_n(x) = \text{Ln}\,\frac{x^2(1-x)^3}{(1+x)^5} = -\int_{T_o}^{T} \frac{\Delta H(x_o T)}{R}\, d\left(\frac{1}{T}\right) - \text{Ln}\,\frac{\Gamma(xT)}{\Gamma(x_o T)} - Y_n\left(\frac{1}{n+1}\right)$$

En reportant les différentes valeurs de Y_n en fonction de l'inverse de la température (figure 43a), nous obtenons deux droites distinctes représentatives des portions de liquidus situées de part et d'autre de la composition de RbF,3HF.

L'existence de deux droites s'explique précisemment par des phénomènes d'association et de solvatation (58).

2ème cas :

Nous gardons les hypothèses 1, 2 et 3 du cas précédent et nous supposerons une solvatation des ions fluorure en HF_2^-. Ceci est d'autant plus vraisemblable que HF_2^- est identifié dans la solution par plusieurs auteurs (68) à (72), notamment par mesures de R.M.N. et présente une grande stabilité (73).

Dans cette hypothèse, les concentrations deviennent :

$$x_{Rb^+} = x_{F^-} = x \qquad x_{HF} = 1 - 2x$$

et la quantité $Y_n(x)$ s'écrit :

$$Y_n(x) = \text{Ln}\, x^2(1-2x)^2$$

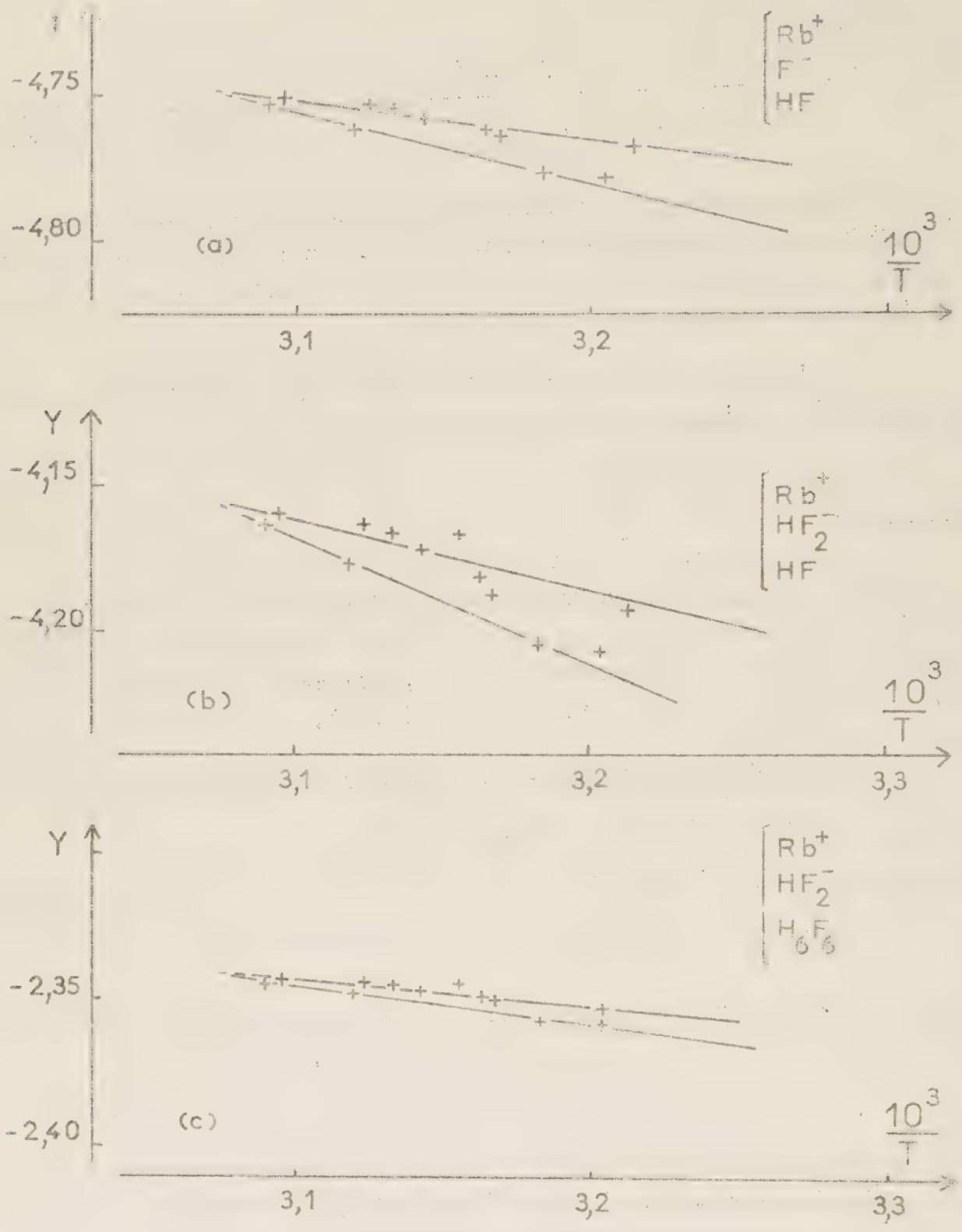
La figure 43b donne la représentation des points obtenus. Nous n'observons aucune amélioration des résultats.

3ème cas :

Nous maintenons les hypothèses 2 et 3 du 1er cas en conservant toujours une solvatation de F^- sous forme de HF_2^- mais en supposant que HF se trouve entièrement polymérisé en $(HF)_6$.

Les nouvelles concentrations sont alors :

$$x_{Rb^+} = x_{F^-} = \frac{6x}{1+10x} \qquad \text{et} \qquad x_{(HF)_6} = \frac{1-2x}{1+10x}$$



liquidus de RbF, 3HF

- Figure 43 -

et la quantité Yn(x) devient alors :

$$Yn(x) = Ln \frac{(6x)^2(1-2x)^{1/3}}{(1+10x)^{7/3}}$$

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 43c. Nous observons un net resserrement des droites puisque celles-ci sont pratiquement confondues.

En conclusion, une étude parallèle à celle effectuée pour RbF,H_2O n'a pas pu être réalisée d'une manière quantitative en raison de la complexité même de la solution. Un aspect qualitatif du problème a pu cependant être dégagé. Les solutions ne sont pas régulières. Les résultats du diagramme RbF-HF sont traduits d'une manière satisfaisante en supposant une polymérisation de l'acide en hexamère et une solvatation des ions fluorure par une mole d'acide. Les mesures de tensions de vapeur montrent que dans l'hypothèse d'un équilibre $6HF \rightleftarrows (HF)_6$ la vapeur au-dessus des solutions saturées ne contient que du monomère.

C O N C L U S I O N S

Au cours de ce travail, les diagrammes des systèmes binaires MF-HF où M = Li, Na, Rb ont été établis. Pour les deux premiers, l'étude n'a été que partielle, en raison de problèmes d'ordre technologique dus à la forte tension de vapeur des mélanges à haute température.

* Un seul composé LiF,HF est mis en évidence. Il se décompose avant de fondre à 298°C. La solubilité du fluorure est faible : 7,4 moles pour cent à 26°C.

* Dans le système NaF-HF, les résultats obtenus sont en bonne concordance avec ceux de ADAMCZACK (33). Mais l'interprétation du diagramme est nettement différente : en particulier, le trifluorhydrate ne subit pas une transformation allotropique à 43°C mais une décomposition péritectique à 44°C.

* Le diagramme RbF-HF est établi en totalité. Six espèces chimiques se manifestent de façon certaine : RbF,7HF ; RbF,4HF ; RbF,3HF ; RbF,2HF ; 2RbF,3HF ; RbF,HF. Une septième dont la composition probable est 2RbF,5HF existe à l'état métastable. L'isotherme 10°C du système ternaire RbF-HF-H_2O a été tracée pour confirmer la présence de certaines d'entre elles, en particulier, RbF,4HF.

En replaçant ces diagrammes dans la famille des alcalins, nous pouvons constater une évolution régulière en ce qui concerne le nombre des espèces qui va en croissant du lithium au rubidium. Par contre, l'évolution des températures de fusion, observées ou estimées, des fluorhydrates communs subit un changement très net au niveau du potassium.

Cette étude a nécessité un soin particulier dans la manipulation de l'acide fluorhydrique et un matériel adapté a dû être construit et mis au point.

Des mesures complémentaires de tensions de vapeur des solutions de RbF dans l'eau et dans l'acide fluorhydrique ont été effectuées. Elles montrent que les solutions ne sont pas régulières.

Dans le binaire RbF-H_2O, une équation semi-empirique de la courbe de liquidus de $2RbF,3H_2O$ a été établie. Elle permet de reconstituer avec une bonne précision la courbe de solubilité, de calculer l'enthalpie molaire de fusion du sel (ΔH_f = 4,1Kcal) et la température de fusion congruente métastable (48,5°C). Les coefficients d'activité sont calculés.

L'étude du modèle montre que les ions de la solution sont fortement solvatés.

Dans le binaire RbF-HF, l'étude de l'équilibre liquide ⇄ vapeur montre que la vapeur est associée et que le degré d'association varie beaucoup avec la température ou la composition de la solution.

Le liquide est fortement associé et solvaté mais aucun résultat quantitatif n'a pu être établi.

Plusieurs équations du liquidus de RbF,3HF ont été établies. Celle qui conduit aux meilleurs résultats repose sur les hypothèses suivantes : polymérisation quasi totale en $(HF)_6$ et solvatation des ions fluorure en HF_2^-.

L'acide fluorhydrique apparaît à la lumière de cette étude comme un excellent solvant ionisant, mais les propriétés physico-chimiques de la solution sont très difficiles à définir de façon quantitative en raison des phénomènes de solvatation et d'association

B I B L I O G R A P H I E

1 - A.G. VOGEL, A text book of quantitative inorganic analysis, 3ème édition, Richard CLAY & Cie, Ltd. G.B., Bungay, Sufolk, 1964

2 - A.P. ROLLET, C.R. Acad. Sc., 1935, 200, 1763

3 - A.P. ROLLET, C.R. Acad. Sc., 1936, 202, 1863

4 - A.P. ROLLET et G. VUILLARD, C.R. Acad. Sc., 1956, 243, 383

5 - A.P. ROLLET et R. BOUAZIZ, L'Analyse Thermique, Monographies, Gauthier-Villars, 1972

6 - R. COHEN-ADAD, Communication à la Société Chimique de France, octobre 1967, n° 14b p. 4

7 - A. MARCHAND, Thèse, Lyon, 1968

8 - R. COHEN-ADAD, A. MARCHAND et A. TRANQUARD, Bull. Soc. Chim., 1968, 1, 65

9 - R. COHEN-ADAD, A. MARCHAND et A. TRANQUARD, Acta Chimica, Acad. Sc. Hongrie, 1968, 57, 69

10 - A. CHRETIEN, Ann. Chim., 1929, 12, 26

11 - F.A.H. SCHREINMAKERS, Z. Phys. Chem., 1893, 11, 76

12 - B. BOINON, Thèse 3ème Cycle, n° 404, Lyon, 1969

13 - M. LALLEMANT, G. WATELLE, B. BOINON, M. RIVIERE et R. COHEN-ADAD Rev. Chim. min., à paraître, 1974

14 - G.H. CADY, J. Am. Chem. Soc., 1934, 56, 1431

15 - SMITH et MENZIES, J. Am. Chem. Soc., 1910, 32, 897

16 - Y.I. YUSOVA et A.I. ALABYCHEV, Zh. Fiz. Khim., 1962, 36, 2772

17 - BERZELIUS, Pogg. Ann., 1824, 1, 17

18 - TROOST, Ann. Chim. Phys., 1894, 2, 22

19 - K. FREDENHAGEN et G. CADENBACH, Z. Phys. Chem., Abt. A, 1930, 146, 245

20 - P.A. BOND et V.M. STOWE, J. Am. Chem. Soc., 1931, 53, 30

21 - DOUGLAS et DEVER, J. Am. Chem. Soc., 1954, 76, 4826

22 - PUSCHIN et BASKOW, Z. anorg. Chem., 1913, 81, 353

23 - SCARPA, Atti. Accad. Lincei, 1915, 24, 477

24 - TACCHINI, Gazz. Chim. ital., 1924, 54, 778

25 - H.V. Von WARTENBERG et H. SCHULZ, Z. Elektrochemie, 1921, 27, 569

26 - Van LAAR, Z. anorg. Chem., 1925, 146, 270

27 - F. JAEGER, Z. anorg. Chem., 1917, 101, 177

28 - KITAIGORODSKI, POPOVA et BOTVINKIN, Zhur. fiz. Khim., 1933, 4 380

29 - A.P. ROLLET, R. COHEN-ADAD et Coll., Rev. Chim. min., 1964, 1, 451

30 - A.A. OPALOVSKY, V.E. FEDOROV et T.D. FEDOTOVA, J. Therm. Anal., 1970, 2 (4), 373

31 - R.V. WINSOR et G.H. CADY, J. Am. Chem. Soc., 1948, 70, 1500

32 - R.D. EULER, Univ. Microfilm, Pub. n° 19.694, 1954

33 - R.Z. ADAMCZACK, J.A. MATTERN et H. TIEC KEL MANN, J. Phys. Chem. 1959, 63, 2063

34 - WARTENBERG et BOSSE, Z. Electrochemie, 1922, 28, 386

35 - A.A. OPALOVSKY et T.D. FEDOTOVA, Izv. Sib. Otd. Akad. Nauk., Ser. Khim., 1967, 2, 50

36 - G.H. CADY et J.H. HILDEBRAND, J. Am. Chem. Soc., 1930, 52, 3839

37 - J.C. VOUILLON, C.R. Acad. Sc., 1963, 257, 2287

38 - I.V. TANANAEV, Inst. Obs. Neorg. Khim., N.S. Kurhakov, 1954, 1 33

39 - I.V. TANANAEV, J. Gen. Chem., U.S.S.R., 1941, 11, 267

40 - J.C. VOUILLON, Thèse, Lyon, 1971

41 - J.S. MORRISON et A.W. JACHE, J. Am. Chem. Soc., 1959, 81, 1821

42 - JEHU et HUDLESTON, J. Chem. Soc., 1924, 125, 1451

43 - J.P. BUETTNER et A.W. JACHE, Inorg. Chem., 1963, 2, 19

44 - J.F. FRONING, M.K. RICHARDS, T.W. STRICLIN et S.G. TURNBULL, Ind. Eng. Chem., 1947, 39, 275

45 - A.W. JACHE et G.H. CADY, J. Phys. Chem., 1952, 56, 1106

46 - D.A. BREDIG, J.W. JOHNSON et W.T. SMITH, J. Am. Chem. Soc., 1955, 77, 307

47 - A. SEYYEDI et G. PETIT, C.R. Acad. Sc., 1959, 249, 505

48 - E. PRIDEAUX et K. WEBB, J. Chem. Soc., 1937, 4, 1

49 - K. WEBB et E. PRIDEAUX, J. Chem. Soc., 1939, 16, 111

50 - R. KRUW, K. TUWA et T. Mc EVER, J. Am. Chem. Soc., 1956, 78, 4256

51 - J.H. HU, D. WHITE et H. JOHNSTON, J. Am. Chem. Soc., 1953, 75, 1232

52 - J. SIMONS et J. BOUKNIGHT, J. Am. Chem. Soc., 1932, 54, 129

53 - E.U. FRANCK et W. SPALTHOFF, Z. Elektrochemie, 1957, 61, 348

54 - K. FREDENHAGEN et J. DAHMLOS, Z. anorg. Chem., 1929, 178, 272

55 - Handbook of Chemistry and Physics, 49° Edition

56 - R. COHEN-ADAD, M.T. SAUGIER et J. SAID, Rev. Chim. min., 1973, 10, 631

57 - J.J. COUNIOUX, Thèse, Lyon, 1973

58 - R. COHEN-ADAD, M.T. SAUGIER, J.J. COUNIOUX et J. SAID, 6th Experimental Thermodynamics Conference, Leeds, 1974

59 - THORPE et HAMBLY, J. Chem. Soc., 1889, 55, 163

60 - J. SIMONS, J. Am. Chem. Soc., 1924, 46, 2179

61 - J. SIMONS et J. HILDEBRAND, J. Am. Chem. Soc., 1924, 46, 2183

62 - K. FREDENHAGEN, Z. anorg. allgem. Chem., 1933, 210, 210

63 - R. LONG, J. HILDEBRAND et W. MORRELL, J. Am. Chem. Soc., 1943, 65, 182

64 - R. JARRY et W. DAVIS, J. Phys. Chem., 1953, 57, 600

65 - S.H. BAUER, Y. BEACH et J. SIMONS, J. Am. Chem. Soc., 1939, 61 19

66 - R. ORIANI et C. SMYTH, J. Am. Chem. Soc., 1948, 70, 125

67 - G. BRIEGLIEB, Z. Physik. Chem., 1941, B51, 9 ; 1942, B52, 368 ; 1943, B53, 1943

68 - R. HAQUE et L.W. REEVES, J. Am. Chem. Soc., 1967, 89, 250

69 - L.C. ALLEN, J. Am. Chem. Soc., 1970, 92, 6101

70 - T. SHIDEI et S. YANOV, J. Chem. Phys., 1959, 30, 1109

71 - T.D. FEDOTOVA, A.A. OPALOVSKY et S.P. GABUDA, Radiospektrosk. Kvantovo-Khim., Methody Strukt. Issled, 1967, 213

72 - M. SALOMON et B. STEVENSON, J. Chem. Eng. Data, 1974, 19, 42

73 - MELLORS'S, Comprehensive Treatise on Inorganic and Theorical Chemistry, Longmans, Green and Co, London, 1956

Vu.
Les membres du jury :

R. Cohen

J. Tonnet

J. Bourguet

Vu et approuvé.
Le Directeur de l'U.E.R.
de
Le Directeur de [illegible] BIOCHIMIE,

Vu et accordé le permis d'imprimer.
Lyon, le 24 mai 1974

Le Président de l'Université
Claude Bernard,

J. BOIDIN